

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Estudio por DFT de vacancias de oxígeno e influencia sobre el gas de electrones bidimensional en SrTiO_3 y en SrTiO_3/Al (*)

Por Manuel González Rodríguez Díez

Director del Trabajo:

Dr. Ruben Oscar Weht

(*) Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniero en Materiales

República Argentina

2022

Agradecimientos

A mi familia por acompañarme siempre, en particular a mis abuelos quienes siempre me apoyaron durante toda la carrera pero no pudieron llegar a verme recibido.

A mi director, Ruben, que también siempre estaba dispuesto a resolver dudas, a proponer nuevos enfoques para el trabajo y temas para estudiar.

Al Departamento de Física de Materia Condensada por dejarme hacer uso del *cluster*, y en particular a Joaquín Torres por ayudarme a configurar los programas durante los primeros meses, y hacer que todo pueda funcionar para hacer la tesis.

Al Instituto Sabato, la UNSAM, Techint y CNEA por darnos la oportunidad de estudiar esta carrera con la ayuda económica de la beca.

A mis amigos, tanto del Sabato como de fuera, en particular a Xavier e Iván porque sin ellos los últimos dos años de pandemia se hubiesen pasado mucho más largos.

Resumen

En este trabajo se estudió mediante Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) las vacancias de oxígeno en SrTiO_3 y SrTiO_3 recubierto con Al para ver su influencia sobre el gas de electrones bidimensional que se observa experimentalmente en la superficie de estos sistemas. Se encontró que en ambos casos las bandas que se pudieron obtener se asemejan a aquellas obtenidas mediante Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo (ARPES) y que, en el caso de SrTiO_3 , las capas donde esta conducción toma lugar no es la propia superficie, sino que en capas más internas. Estudiando la energía de formación de vacancias se demostró que existe un sitio preferencial para vacancias en la superficie (la cual corresponde a una capa de TiO_2) y que la posición menos favorable es la segunda capa (de SrO). Utilizando *Nudged Elastic Band* (NEB) también pudimos hallar que al sistema se lo puede dividir en dos zonas, denominadas ‘capas superficiales’ (compuesto por las primeras dos capas) y ‘capas subsuperficiales’, donde si un defecto se encuentra inicialmente en una de estas, difícilmente pueda pasar a la otra, al menos a bajas temperaturas, debido a las altas barreras energéticas que necesita superar para poder hacerlo. También se propone que esta división puede estar favoreciendo la estabilidad de este sistema bidimensional debido a que permite confinar a las vacancias en la superficie. Para los sistemas terminados en Al se encontró que las vacancias en la capa de TiO_2 más externa presentan una menor energía que en la propia superficie, lo que lleva una barrera energética que estos defectos necesitan superar para ser reemplazados por un átomo de oxígeno, y que en este caso la conducción ocurre en la primera capa de TiO_2 (en vez de las capas más internas como se veía antes).

Palabras Clave: SrTiO_3 , 2DEG, Vacancias de Oxígeno, DFT, NEB.

Abstract

In this work, the oxygen vacancies in SrTiO_3 and Al-coated SrTiO_3 were studied using Density Functional Theory (DFT) to see their influence on the experimentally observed two-dimensional electron gas at the surface of these systems. We show that in both cases the bands obtained were similar to those found experimentally using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES) and that, in the case of SrTiO_3 , the surface atoms are not responsible for the first conduction band, instead this takes place in the inner layers. When studying the formation energy of these defects we show that there exists a lower energy site at the surface layer (which corresponds to a TiO_2 layer) and that the second layer (SrO) proves to be the least favorable site. Using Nudged Elastic Band (NEB) we also found that we can divide our system into two zones, which were called 'superficial layers' (made up of the first two layers) and 'subsurface layers' and, if a defect is found in one of these zones initially, the energy barrier needed to move to the other ensures that this does not happen (at least at low temperatures). We also propose that this division favors the formation and stability of this two-dimensional state since it helps confine the vacancies near the surface. For the systems coated in Al, we found that vacancies in the TiO_2 layer closest to the surface show a lower formation energy than those in the Al layer, meaning that these defects need an extra energy input to be filled with oxygen atoms, and that in this case the conduction occurs in the topmost layer of TiO_2 (instead of those further from the surface like before).

Key Words: SrTiO_3 , 2DEG, Oxygen Vacancies, DFT, NEB.

Índice

1.	Introducción	6
1.1.	Motivación	6
1.2.	Teoría de Bandas ^[7]	8
1.3.	Óxidos de Metales de Transición ^[10]	12
1.4.	Titanato de Estroncio	17
1.5.	Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo ^[22]	23
1.6.	Teoría del Funcional de la Densidad ^[24]	24
1.7.	Objetivos	29
2.	Métodos	30
2.1.	Sol67	30
2.2.	Quantum ESPRESSO	30
2.3.	Pseudopotenciales.....	30
2.4.	Slabs.....	31
2.5.	Nudged Elastic Band	34
2.6.	Desdoblamiento de Bandas	36
2.7.	Programas adicionales	37
3.	Resultados.....	38
3.1.	Pseudopotenciales.....	38
3.2.	Slabs STO	40
3.2.1.	Energía de Formación de Vacancias	40
3.2.2.	Diagrama de Bandas	44
3.2.3.	Slab Simétrico	52
3.2.4.	NEB	59
3.3.	Slabs Al y AlO ₂	64
3.3.1.	Energía de Formación de Vacancias	65
3.3.2.	Diagrama de Bandas	66
3.3.3.	NEB	72
4.	Conclusiones	75
5.	Bibliografía	77

1. Introducción

1.1. Motivación

Hoy en día el silicio es un material fundamental en cualquier equipo electrónico, ya que a partir de este semiconductor son fabricados los circuitos integrados y otros dispositivos de gran importancia. Uno de los componentes más importantes de los primeros es el transistor, ya que estos son la base de la computación digital (ya que, además de otras funciones, estos pueden actuar como relé de estado sólido, dando señales que pueden ser interpretadas como ceros y unos). El origen del gran uso del silicio para esta aplicación no se puede fundamentar únicamente mediante las propiedades electrónicas de este semiconductor, sino que otras consideraciones tales como facilidad para procesar, abundancia y la formación de un óxido estable son críticas para explicar esto.

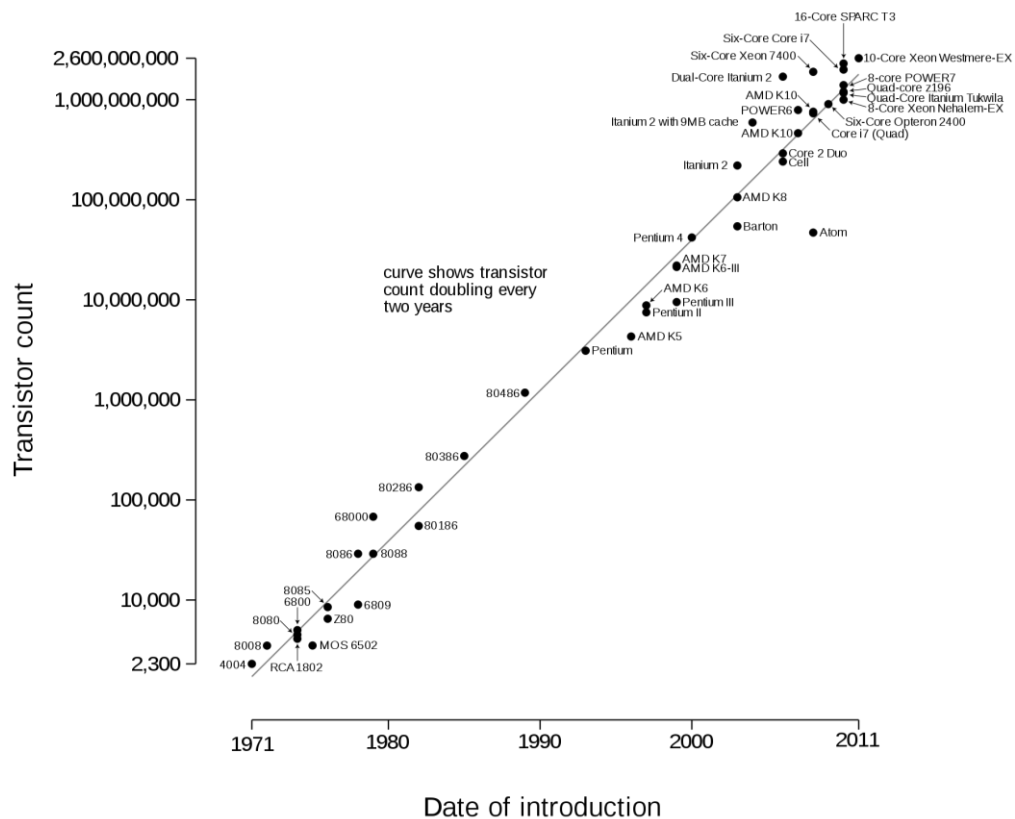


Figura 1.1: Cantidad de transistores en diferentes procesadores en función del año que estos salieron al mercado. La línea continua negra indica la predicción hecha por Gordon Moore. [1]

Desde su creación, el tamaño de los transistores de silicio disminuyó drásticamente, haciendo que dispositivos que hoy entran en nuestros bolsillos sean más rápidos que las supercomputadoras más potentes de hace 40 años atrás (todo esto a un menor costo y consumo energético). Esta observación tomó la forma de una predicción realizada por Gordon

Moore en 1965 [2], hoy conocida como la ley de Moore, la cual establece que cada dos años la cantidad de transistores en un microprocesador se duplica (**Figura 1.1**) y a su vez el costo por transistor también disminuye. Si bien esto se cumplió durante las últimas décadas, actualmente existe un problema con esta predicción: esta disminución de tamaño no puede seguir para siempre. Va a llegar un punto donde continuar la miniaturización de estos transistores se vuelva imposible debido a limitaciones físicas impuestas por la mecánica cuántica, o pase a ser no-rentable debido a que los procesos tecnológicos necesarios para obtener transistores de estos tamaños a escala industrial (y que a la vez permitan obtener la calidad deseada) se vuelvan extremadamente complejos y/o costosos. Llegado este punto va a ser necesario un gran cambio en la industria electrónica, ya sea en el diseño de los chips actuales, o en el material utilizado para fabricar estos. Estas alternativas que intentan mejorar sobre estos dispositivos sin seguir la ley de Moore se las conocen como *More than Moore*.

Si se toma en cuenta únicamente la posibilidad de nuevos materiales para reemplazar al silicio, hay que considerar que estos deben cumplir ciertos requisitos mínimos, tanto en propiedades para el funcionamiento correcto del dispositivo, como en propiedades asociadas a la fabricación y obtención del producto (transistor de escala buscada por ejemplo) de forma económica. Dentro de las propiedades en las cuales estos materiales alternativos tienen que sobrepasar al Si para que sean aceptados como posibles reemplazos se encuentran: la capacidad de controlar el estado electrónico del material externamente de manera sencilla (por ejemplo, pasar de conductor a aislante fácilmente para poder cumplir el rol de relé) y tener una alta movilidad electrónica. Este segundo requerimiento se refiere a la facilidad que tiene un electrón para moverse dentro del material bajo la aplicación de un campo eléctrico, por lo tanto se buscan valores mayores ya que a su vez permiten mayores velocidades de *switching* (menor tiempo entre modo prendido y apagado del transistor), llevando a dispositivos de mayor rendimiento, ya que permite una mayor cantidad de operaciones por segundo.

El hallazgo de un gas de electrones bidimensional (2D Electron Gas, 2DEG) en juntas entre dos óxidos de metales de transición (Transition Metal Oxides, TMO's) naturalmente aislantes [3], sumado a una gran variedad de propiedades interesantes que se presentan en este tipo de sistemas (las cuales podrían llegar a explotarse en el futuro con el desarrollo de dispositivos novedosos), llevó a que se considere este tipo de materiales dentro de las posibles alternativas para estos dispositivos. De hecho, existen ya varias publicaciones, [4][5][6], que demuestran que esta clase de sistemas permiten la obtención de dispositivos que funcionan de manera similar a los transistores de campo basados en semiconductores utilizados en la actualidad. Una de las mayores dificultades que presentan hoy en día estos materiales es que

los costos de fabricación son todavía demasiado altos y la movilidad a temperatura ambiente necesita ser mejorada para poder competir con los materiales actuales, por lo que sigue siendo un tema de investigación.

1.2. Teoría de Bandas^[7]

Debido a que conceptos generales de teoría de bandas son esenciales para una mejor comprensión de algunos temas que serán tratados luego, se va a hacer una breve mención a esta teoría en esta sección.

Cuando los electrones se encuentran en un átomo aislado, estos presentan niveles de energía permitidos discretos, los cuales se corresponden a diferentes orbitales caracterizados por tres números cuánticos (número cuántico principal n , número cuántico azimutal l , número cuántico magnético m). Cuando se introduce un nuevo átomo al sistema se puede pasar a tener orbitales moleculares, los cuales se corresponden a una combinación entre los orbitales de ambos sitios. Esta combinación da, en principio, orbitales denominados *bonding* y *antibonding* (**Figura 1.2**), donde los primeros se caracterizan por tener una energía menor que los orbitales de los átomos aislados, mientras que los segundos una energía mayor. Al seguir aumentando la cantidad de átomos, la cantidad de orbitales nuevos (producto de diferentes combinaciones de orbitales de los átomos) con diferentes energías también aumenta. En el límite donde se tiene un sólido cristalino con una cantidad N de átomos (con $N \rightarrow \infty$), estos niveles de energía pasan a ser un continuo (**Figura 1.3**).

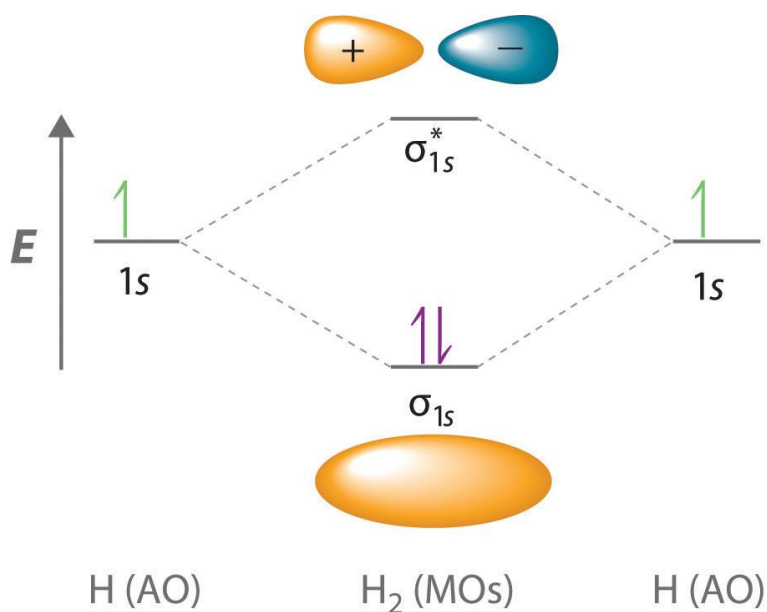


Figura 1.2: Orbitales *bonding* (σ_{1s}) y *antibonding* (σ_{1s}^*) producto de la combinación de orbitales s para el H. [8]

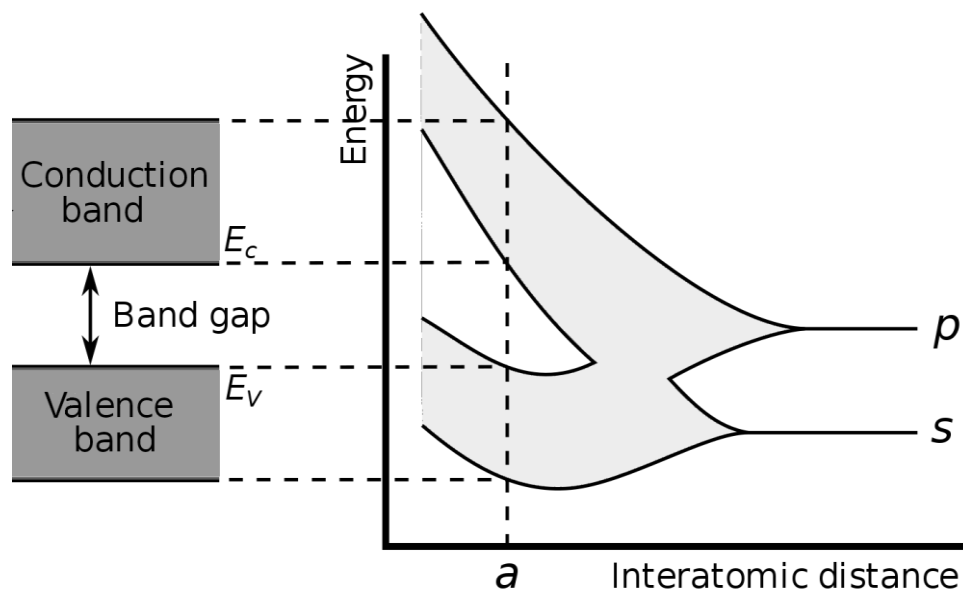


Figura 1.3: Ejemplo de dependencia de ancho de bandas en función de espaciado atómico, equivalente a pasar de átomos aislados a un sólido cristalino. [9]

Este continuo de energía que se obtiene en sólidos cristalinos se denomina ‘banda’, y estas permiten definir fácilmente el concepto de aislante y conductor para un material (**Figura 1.4**). Para eso es necesario definir primero el concepto de energía de Fermi, esta es la energía máxima que tienen los electrones a 0 K. Cuando esta energía (E_F) se encuentra entre dos bandas separadas, la que se encuentra por debajo en energía se encontrará completamente llena (esta banda se denomina banda de valencia), mientras que la que se encuentre por encima estará vacía (y es denominada banda de conducción). La diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se denomina ‘banda prohibida’ (o *band gap*). Un material se denomina conductor cuando la energía de Fermi se encuentra en medio de una banda, es decir, aportes de energía infinitesimales permiten llevar un electrón a un estado de mayor energía. Para que esto suceda en los materiales donde la E_F se encuentra en un *gap* los aportes de energía requeridos son mucho mayores y por lo tanto este salto es menos probable. La relación entre conductividad en estos sistemas y estos saltos de energía infinitesimales será discutida luego, cuando se introduzca la forma de las bandas.

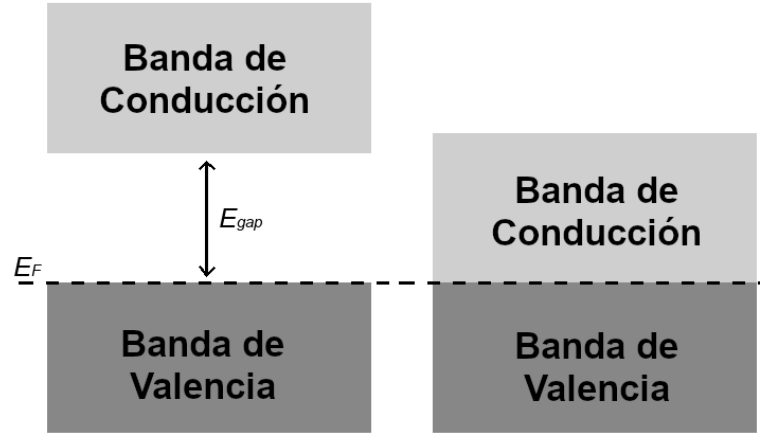


Figura 1.4: Esquema de bandas para un aislante (izquierda) y conductor (derecha).

Para describir a estas bandas de energía de manera cuantitativa se utiliza la teoría de bandas. En esta, el sistema de electrones en un sólido cristalino se describe mediante la ecuación de Schrödinger para un único electrón (es decir, ignorando otras posibles interacciones, como aquella entre diferentes electrones por ejemplo), sometido a un potencial periódico que cumple que $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ (siendo $\mathbf{R}$ un vector de la red real, $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$, y $\mathbf{a}_i$ los vectores que describen la celda primitiva). Bajo estas condiciones las funciones de onda solución tienen la forma:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Donde $u_{n\mathbf{k}}$ es una función que conserva la simetría de la red ($u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$) y n es un índice que representa el índice de banda. Esto puede ser expresado equivalentemente, utilizando la simetría de $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ según:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Los electrones que tienen esta forma se denominan *electrones de Bloch*. Dadas las condiciones de borde periódicas se encuentra que los valores de $\mathbf{k}$ son reales, y que los valores permitidos que puede tomar corresponde a los puntos en la celda primitiva del espacio recíproco (la cantidad de puntos existentes es igual a la cantidad de átomos en el sistema, N), y aquellos puntos que se encuentran fuera de esta zona (denominada zona de Brillouin, ZB) pueden ser llevados allí (conservando la misma información) mediante translaciones del tipo $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, donde $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca (los cuales pueden encontrarse según $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, donde $\mathbf{b}_i$ corresponden a los vectores que describen la celda primitiva del espacio recíproco, y se obtienen mediante $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$), ya que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$.

El valor $\mathbf{k}$ no es proporcional al momento del electrón en este sistema (a diferencia de como ocurre para un electrón libre), ya que al aplicarle el operador momento ($\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$) a la función de onda del electrón de Bloch se obtiene:

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \Psi = \hbar \mathbf{k} \Psi + \frac{\hbar}{i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

Lo cual no se corresponde a la función de onda multiplicada por una constante y $\mathbf{k}$. Aún así se lo suele denominar *momento cristalino* debido a que mantiene ciertas similitudes con el momento clásico, pero en vez de ser el número cuántico que caracteriza la simetría translacional completa que se puede llegar a tener en otros sistemas, este número cuántico $\mathbf{k}$ representa una simetría translacional discreta, dada por el potencial periódico aplicado.

Existen diferentes maneras de encarar este problema para encontrar las bandas de manera explícita. Un método frecuentemente utilizado se denomina ‘Enlace Fuerte’ (*Tight-Binding*, TB), aquí se considera que los electrones en un sitio i pueden ‘saltar’ (*hop*) a los primeros vecinos, j , ya que el solapamiento entre orbitales de estos sitios, si bien es pequeño, no es nulo (y es este el que permite la conducción mediante el parámetro t , conocido como *hopping*). Sin entrar en consideraciones matemáticas se puede hallar que, por ejemplo, para una red cúbica simple la ecuación que describe la energía de las bandas en función del momento cristalino (y considerando únicamente interacción a primeros vecinos) es:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)), \quad (4)$$

donde E_0 se corresponde a la energía del electrón en el orbital para el que se está buscando la dispersión de energía, a el parámetro de red y k_i las componentes de momento cristalino. En esta dispersión, los puntos que se encuentran en el origen pueden considerarse como equivalentes a los orbitales *bonding* (de menor energía) y los que se encuentran cerca de los bordes de la ZB (de mayor energía) se pueden asociar a orbitales *antibonding*.

Para entender como la conductividad está asociada a tener el nivel de Fermi en medio de una banda se puede esquematizar esta dispersión en alguna dirección particular, como por ejemplo $(0, k_y, 0)$, **Figura 1.5**. Para que una banda se encuentre llena cada átomo debe aportar dos electrones (debido al principio de exclusión de Pauli y consideraciones de *spin*), si solo hay uno por sitio, las bandas estarán parcialmente llenas y la energía de Fermi se encontrará en el punto medio de la banda. Si ahora pequeños aportes de energía hacen que la distribución de electrones en momento deje de ser simétrica (por ejemplo si se tiene una mayor cantidad

de electrones con k_y positivo que negativo), esto va a resultar en un momento neto de electrones diferente a cero, es decir, se va a tener conducción eléctrica, **Figura 1.6**. En un aislante es difícil tener esta distribución de electrones debido a que para que esto ocurra los electrones deben tener una ganancia de energía que sea al menos igual al *band gap* en el material, en conductores este aporte es infinitesimal.

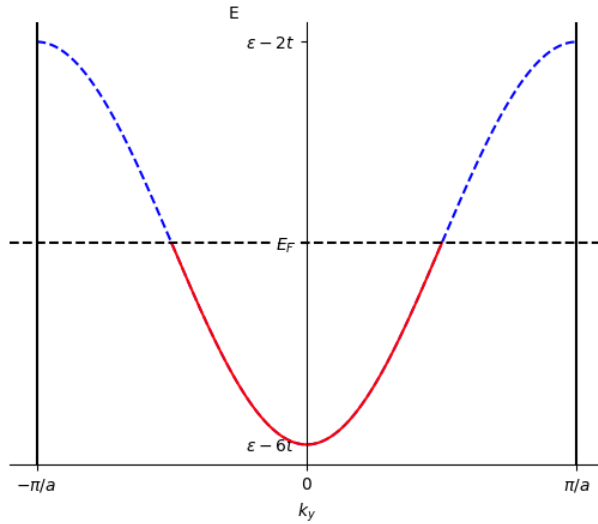


Figura 1.5: Diagrama de bandas en k_y donde en rojo se muestran los estados ocupados y con azul los vacíos para un sistema con la energía de Fermi en E_F .

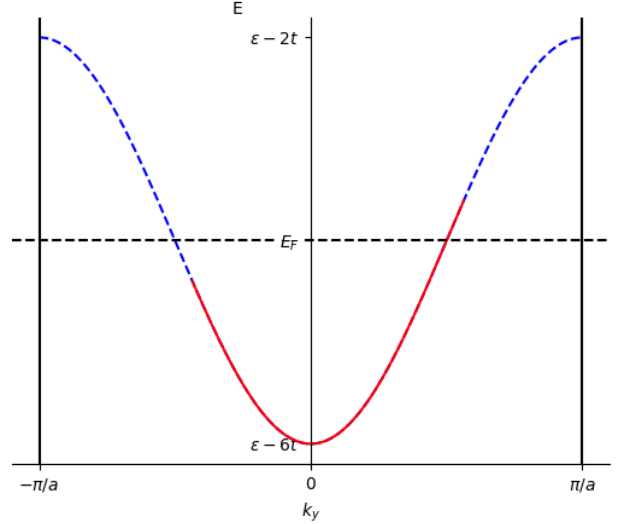


Figura 1.6: Diagrama de bandas en k_y donde en rojo se muestran los estados ocupados y con azul los vacíos para un sistema con distribución asimétrica de momento para electrones.

1.3. Óxidos de Metales de Transición^[10]

Como fue mencionado previamente, los TMO's presentan propiedades únicas que no se ven en otros sistemas, haciendo que estos sean una familia de materiales sumamente interesante tanto desde el punto de vista teórico (ya que todavía no se entiende completamente el origen de algunas de estas propiedades) como desde el práctico (debido a la posibilidad de desarrollar dispositivos únicos y novedosos que integren estas características en equipos de uso diario). Algunos ejemplos de propiedades que se ven en los TMO's (y familias de materiales típicas donde se encuentran estas) son: superconductores de alta temperatura crítica (en sistemas basados en CuO_2 en general [11]), magnetorresistencia colosal (donde la aplicación de campos magnéticos sobre el material genera grandes cambios en la resistencia en este, un ejemplo de estos sistemas es el LaMnO_3 [12]), gases de electrones bidimensionales (tal como el encontrado en la juntura entre SrTiO_3 y LaAlO_3 [3]), dispositivos de conmutación resistiva (encontrado en varios sistemas [13]), etc.

El origen de las propiedades novedosas de este grupo de materiales reside en la ocupación del orbital d de estos elementos metálicos. Estos orbitales, a diferencia de los s o p ,

se encuentran (en valor medio) mucho más cercanos al núcleo (por ejemplo, el radio del orbital 4s para el Ti es de 1,48 Å, mientras que el 3d para el mismo elemento es de 0,49 Å) y a la vez estos se encuentran apantallados por orbitales más externos, disminuyendo aún más la posibilidad de interacción de estos con átomos vecinos. Ambos efectos tienen como resultado que:

- Los electrones se encuentren más localizados.
- La interacción entre electrones ocupando un mismo orbital de esta clase no sea despreciable (efectos de correlación).
- El *hopping* (probabilidad de salto de electrones a un sitio vecino) sea menor, resultando en bandas mucho más planas (con menor dispersión) que para orbitales s o p por ejemplo (**Figura 1.7**).

Una forma de cuantificar esta dispersión de bandas es mediante la masa efectiva de estas, la cual está relacionada con la inversa de $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$, es decir, mientras mayor ancho de banda presente la banda (o equivalentemente, mayor curvatura), menor masa efectiva (y mientras menor ancho, más masa efectiva). Este concepto es útil ya que suele asociarse con la movilidad de electrones en un cristal perfecto (sin defectos), menor masa efectiva equivale a mayor movilidad.

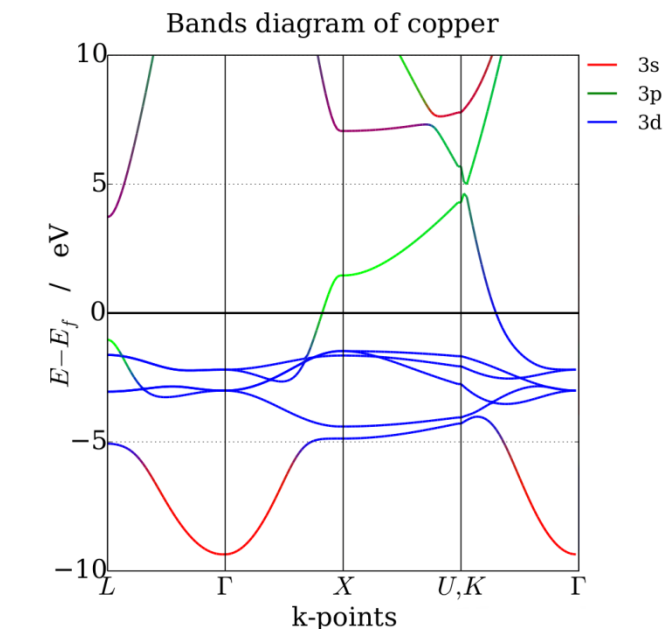


Figura 1.7: Diagrama de bandas para el Cu, donde se puede ver la diferencia entre las bandas provenientes de orbitales *d* y aquellas de orbitales menos localizados como son los *s* o *p*. Se puede ver que la dispersión en energía (o ancho de banda) es mucho menor para estas primeras que para las segundas. [15]

En esta clase de sistemas entonces, el tratamiento simplificado de electrones independientes sometidos a un potencial periódico utilizado en la teoría de bandas puede llevar a resultados inesperados o directamente erróneos, tal como predecir que un material es metálico cuando en realidad es aislante. El origen de esta discrepancia reside principalmente en la interacción coulombiana entre electrones pertenecientes a un mismo orbital, cuando la repulsión entre electrones en un mismo orbital es mayor a la ganancia en energía cinética que se obtiene al hacerse conductor el sistema pasa a ser aislante, esta clase de sistemas se llaman aislantes de Mott.

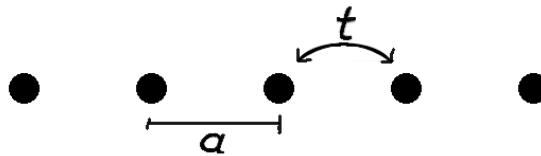


Figura 1.8: Esquema del sistema simple planteado para tight binding. Se muestran en este el parámetro de red a (distancia entre átomos vecinos) y t (hopping para electrones entre sitios vecinos de la red).

La interacción coulombiana entre diferentes electrones en un mismo sitio se mide con el parámetro de Hubbard U y para medir la energía cinética se utiliza el ancho de la banda W (asociado con el *hopping*, t , de electrones entre diferentes orbitales). Cuando la relación $U/W > 1$ se considera que se tiene un sistema ‘correlacionado’. El ejemplo típico que permite visualizar esto fácilmente es el caso de una red unidimensional de átomos de hidrógeno con un solo electrón (**Figura 1.8**). Según *Tight-Binding* la dispersión de energía de los electrones en función del momento cristalino es:

$$E(k) = E_0 - 2t \cos(k a) \quad (5)$$

Donde a es la distancia entre átomos y k el momento cristalino. Como se puede ver, esta teoría predice que va a existir la posibilidad de conducción (bandas medio llenas, ya que cada átomo aporta un único electrón al sistema y para ser un aislante clásico se necesita un número par de electrones) sin importar cuán chico sea el valor de t (o cuán grande la distancia entre los átomos), cosa que no se observa experimentalmente. Si entonces consideramos la repulsión entre electrones en un mismo átomo se puede entender fácilmente como al aumentar la distancia entre estos (disminuyendo el *hopping*), la ganancia en energía cinética del sistema que se tiene al formar bandas es menor que la repulsión temporal que se tiene cuando dos electrones se encuentran en un mismo orbital durante la conducción, por lo cual el sistema

preferirá comportarse como un aislante (**Figura 1.9**). Esto se suele representar en un Hamiltoniano escrito en segunda cuantización como:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_i \uparrow n_i \downarrow, \quad (6)$$

donde el primer término representa la ganancia de energía cinética del sistema, para esto se considera el *hopping* de un electrón a un sitio vecino ($\langle ij \rangle$ representa sitios vecinos), para lo cual es necesario crear un electrón con spin σ en i y aniquilar otro en j . El segundo término tiene que ver con la interacción entre electrones en un mismo sitio i , tal como fue mencionado previamente. Se puede ver en esta ecuación entonces que si ambos términos son de magnitud similar (o si el segundo es mayor), la conducción no va a ser algo favorable, ya que va a llevar a un sistema de mayor energía y será preferible comportarse como aislante, donde el término U no juega ningún papel (ya que no va a ser posible tener dos electrones en un mismo sitio si originalmente en el sistema había solo uno en cada átomo).

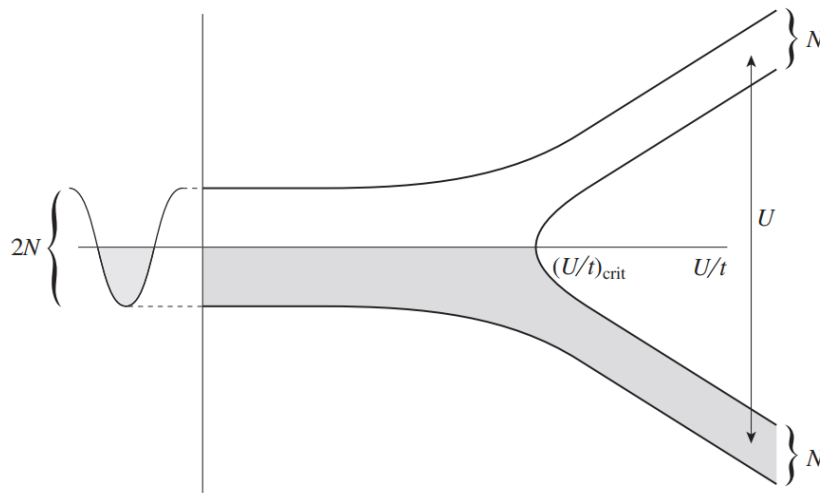


Figura 1.9: Esquema donde se muestra como a partir de cierto valor crítico de U/t se pasa de tener un conductor a un aislante de Mott. En este ejemplo el único parámetro que se modifica es el valor de U , por lo que el ancho de las bandas de mantiene constante y solo se ve como aparece un *gap* de energía entre estados de conducción y valencia debido a la repulsión entre electrones en un mismo sitio. [10]

Los aislantes de Mott no son el único resultado de esta correlación, en algunos sistemas las interacciones asociadas a los diferentes grados de libertad del sistema (spin, carga, orbitales y la red, **Figura 1.10**) y su acople entre ellos lleva a diferentes posibles estados fundamentales en competencia que, mediante pequeñas perturbaciones sobre este (por ejemplo mediante dopaje, campos, presión, etc.), permite a uno pasar entre ellos.

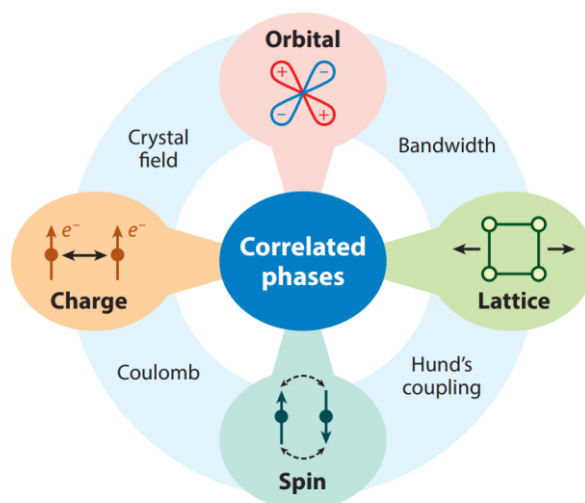


Figura 1.10: Esquema donde se muestran los diferentes grados de libertad del sistema y algunos ejemplos de interacciones entre estos. [14]

El grupo de óxidos de metales de transición es muy extenso, abarcando desde óxidos binarios y relativamente simples hasta sistemas complejos, con cuatro o más elementos, y/o no estequiométricos. Aún así existen ciertas estructuras particulares que aparecen en muchos sistemas y presentan un gran interés de estudio debido al amplio espectro de propiedades que presentan. Entre estas se encuentra, por ejemplo, la perovskita, la cual presenta una estructura simple que puede ser representada como una celda cúbica (o aproximadamente cúbica) con estequiometría ABO_3 (donde en general B es el metal de transición). En esta estructura el metal de transición se encuentra rodeado por seis oxígenos, formando un octaedro de coordinación, MO_6 . En este sitio los orbitales d de este átomo dejan de ser degenerados energéticamente, dividiéndose en dos grupos: uno de menor energía (denominado t_{2g} , compuesto por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) y otro de mayor (e_g , que incluye a los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$). Esta interacción, que ocurre al considerar al átomo y a sus orbitales, ya no de manera aislada, sino que junto a su entorno cristalino, es explicada por la ‘Teoría del Campo Cristalino’ (*Crystal Field Theory*), **Figura 1.11**. El origen de esta pérdida de degeneración energética es fácil de visualizar si se considera la geometría de los orbitales y del octaedro MO_6 , aquellos orbitales cuyos nodos apunten en la dirección donde se encuentra un átomo O^{2-} vecino se van a ver desfavorecidos energéticamente ya que van a experimentar una mayor repulsión que aquellos que no (debido a los propios orbitales p del oxígeno). Vale mencionar que, si bien este desdoblamiento de energía es el esperable para este tipo de sistemas donde se tienen octaedros regulares MO_6 , si estos se ven distorsionados (modificando el entorno del metal M) el orden de los orbitales puede cambiar. El origen de estas distorsiones se puede explicar con el teorema de Jahn-Teller, el cual dice que la única degeneración que puede existir en el estado fundamental es aquella que proviene del spin, pero cuando estos sistemas

se encuentran, por ejemplo, en la configuración d^9 aparece una degeneración en los orbitales e_g (además de la degeneración en spin), por lo que este desdoblamiento en dos familias de orbitales pasa a ser inestable y pequeñas distorsiones en la red que eliminen esta degeneración son favorables.

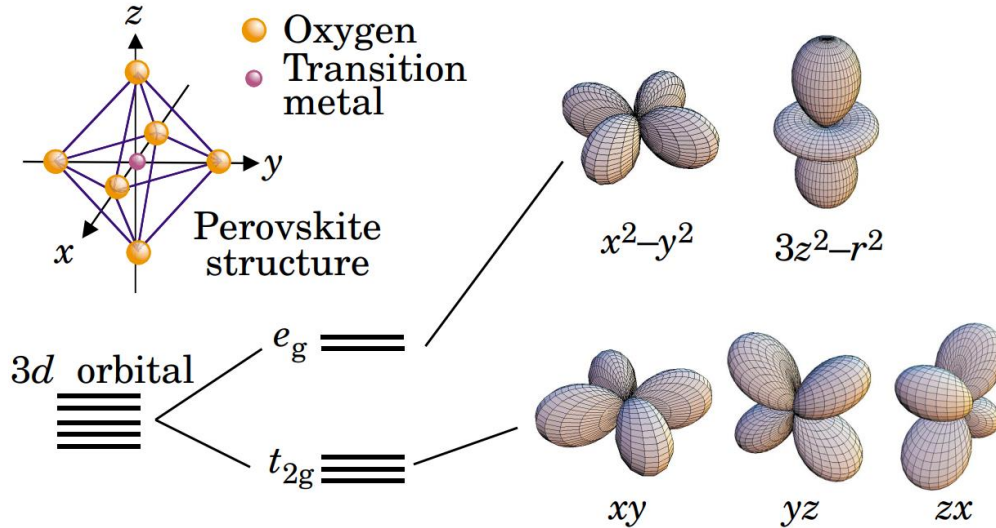


Figura 1.11: Octaedro MO_6 y orbitales d , se puede observar como aquellos cuyos nodos apunten a sitios donde se encuentran oxígenos (e_g) se encontraran a mayor energía que los que no (t_{2g}). [16]

Tal como lo dice el nombre de este grupo de materiales, no solo se tiene un elemento metálico en estos sistemas, sino que también existen oxígenos. Estos átomos tienen orbitales p , los cuales son direccionales y también pueden hibridizarse con los orbitales d del metal, de esta forma compitiendo con la localización de estos. Su direccionalidad hace que pequeñas distorsiones en el ángulo M-O-M (que puede obtenerse, por ejemplo, modificando el átomo A de la estructura, lo que a su vez cambia el tamaño de este sitio) genere modificaciones en el ancho de las bandas, pudiendo pasar de un sistema metálico a uno aislante.

1.4. Titanato de Estroncio

Dentro de los óxidos de metales de transición se encuentra el $SrTiO_3$ (titanato de estroncio, STO), un aislante con gran energía de *gap* (3,25 eV) el cual presenta a temperatura ambiente una estructura cúbica del tipo perovskita (como se puede ver en la **Figura 1.12**) con parámetro de red 3,905 Å. Su estructura, estabilidad y parámetro de red hacen que hoy en día este óxido se utilice frecuentemente para el crecimiento epitaxial de materiales con estructura similar, tal como superconductores de alta temperatura.

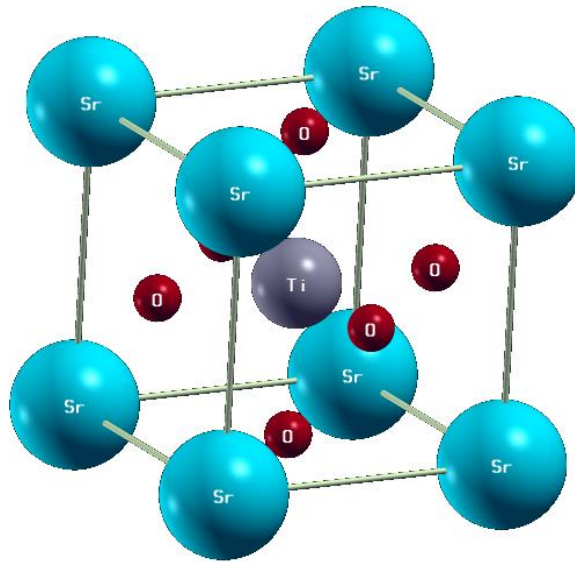


Figura 1.12: Estructura cristalina del STO.

En este material, el Ti se encuentra rodeado por seis oxígenos, formando un octaedro de coordinación y, como fue mencionado previamente, esto lleva a una pérdida de degeneración en la energía de los orbitales d del Ti (formando los dos grupos, t_{2g} y e_g). Este efecto puede ser observado en el diagrama de bandas del STO bulk (**Figura 1.13**), donde en el punto Γ (origen del espacio recíproco, **Figura 1.14**) se observan dos bandas degeneradas de mayor energía (correspondientes a los orbitales e_g) y tres bandas de menor (correspondientes a los orbitales t_{2g}), y que al moverse en alguna dirección (por ejemplo hacia X o M en el espacio recíproco) esta degeneración se rompe parcial o completamente, según la simetría de este camino respecto a los orbitales (por ejemplo, en la dirección X se mantiene la degeneración entre dos de estos orbitales, d_{xy} y d_{yz} , ya que son simétricos respecto a esta dirección, mientras que d_{xz} no lo es, **Figura 1.15**). En el diagrama de bandas también es posible relacionar las bandas de conducción y de valencia a orbitales de diferentes átomos, en este caso las primeras se corresponden a los orbitales d del Ti, mientras que las segundas a los p del oxígeno.

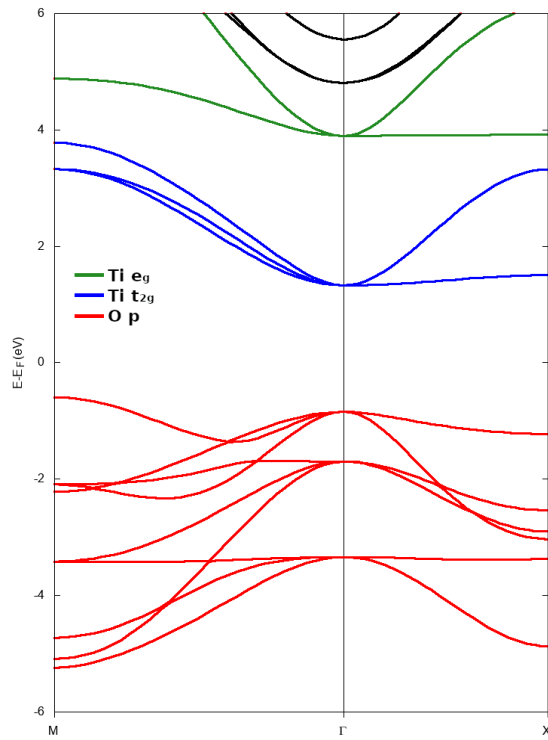


Figura 1.13: Diagrama de bandas para STO bulk obtenidos mediante Density Functional Theory. En rojo se encuentran las bandas correspondientes a orbitales p de oxígeno, en azul orbitales t_{2g} y en verde los e_g para el Ti.

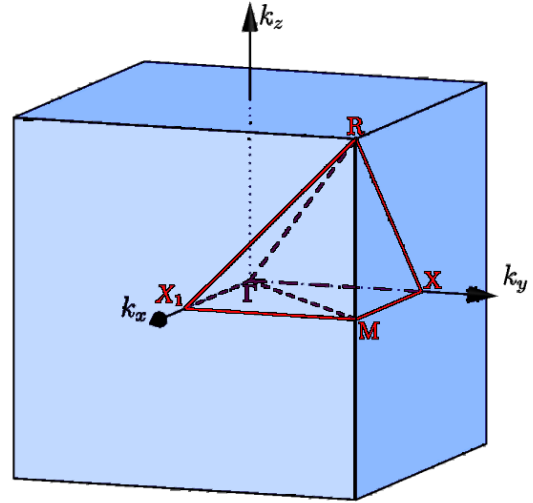


Figura 1.14: Figura donde se muestran nombres de algunos puntos especiales en el espacio recíproco para una red cúbica.

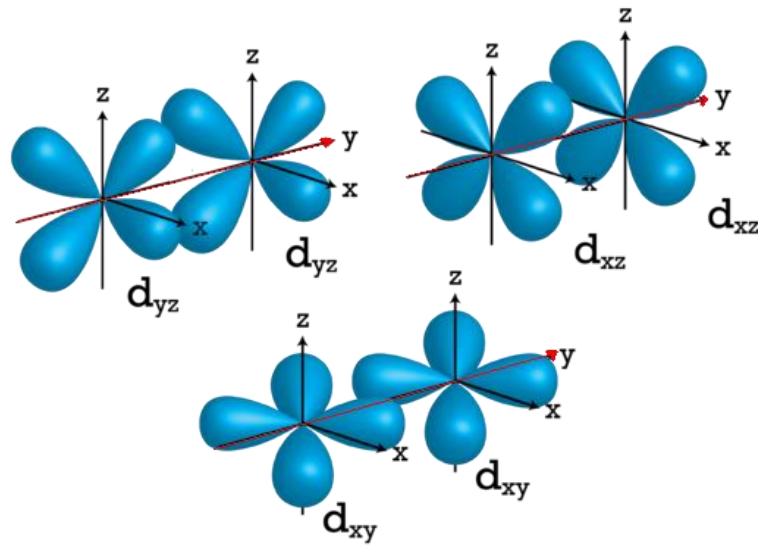


Figura 1.15: Imagen donde se muestra el origen de la degeneración en energía en las bandas correspondientes a los orbitales d_{yz} y d_{xy} en la dirección k_y , como se puede ver, la superposición entre orbitales del mismo tipo en esta dirección es igual en ambos, pero diferente a aquella del orbital d_{xz} . Con esta imagen también se puede identificar que a la banda con menor dispersión en esta dirección le corresponde el orbital d_{xz} , ya que el *hopping* en esta dirección es mínimo (debido al bajo solapamiento entre orbitales).

En la juntura entre este material y LaAlO_3 (aluminato de lantano, LAO, el cual también es aislante) fue encontrado originalmente un gas de electrones bidimensional en 2004 [3]. La denominación de este estado proviene del hecho que este se comporta como un metal (los

cuales son descritos como un gas de electrones) y se encuentra confinado en la superficie de estos sistemas (por esto bidimensional). Las principales teorías que intentan explicar este fenómeno son dos: catástrofe polar y vacancias de oxígeno.

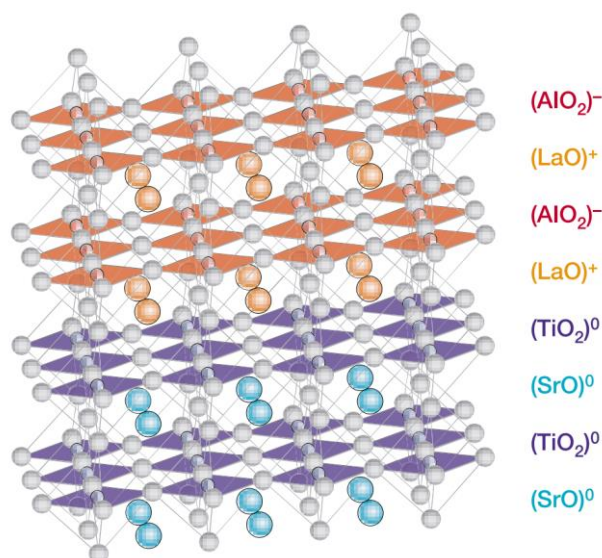


Figura 1.16: Interfaz entre STO y LAO donde se muestra la estructura tipo perovskita para ambos materiales, y además la carga de las diferentes capas. [3]

La primera teoría se basa en que, si bien las diferentes capas del STO crecido con orientación (100) son eléctricamente neutras (SrO y TiO_2), esto no es así para el LAO (LaO^+ y AlO_2^-) (**Figura 1.16**), lo cual llevaría a un potencial divergente al aumentar el número de capas en principio. Para entender mejor como ocurre esto se pueden pensar las diferentes capas del LAO como capas de un capacitor, entre estas el campo eléctrico es constante y fuera de estas vale cero (debido a que se cancelan los campos eléctricos provenientes de diferentes capas con cargas de signo contrario), por lo que el potencial crece en la zona donde este es no-nulo y se hace constante en las otras zonas, pero nunca decrece (que es lo que eventualmente llevaría a una divergencia). Llegado un punto el sistema tiene que hacer algo para evitar esto, lo que termina resultando en una redistribución de cargas hacia las superficies, dejando una carga de -0.5 en la interfaz con el STO y una +0.5 (o -0.5) en la otra superficie (**Figura 1.17**). Esto es posible en esta interfaz debido a que el titanio, al ser un metal de transición, presenta varios estados de oxidación, si esto no fuese así el sistema optaría por una reconstrucción estructural atómica para evitar esta divergencia. Con esto se obtiene un voltaje oscilante en vez de uno divergente sumado a un STO dopado y conductor. Se encuentra experimentalmente que existe un espesor crítico de LAO al partir del cual se observa el gas de electrones, y por debajo de este el sistema se mantiene aislante. El valor crítico es de cuatro celdas unidad de LAO [18], y se puede hallar considerando que, debido a este potencial V , por debajo de este valor crítico las bandas del LAO aumenta en energía junto al espesor hasta

el punto donde esta se encuentra a la altura de la banda de conducción del STO, donde la transferencia de carga a este puede darse espontáneamente (el espesor donde ocurre esto es el crítico), **Figura 1.18**.

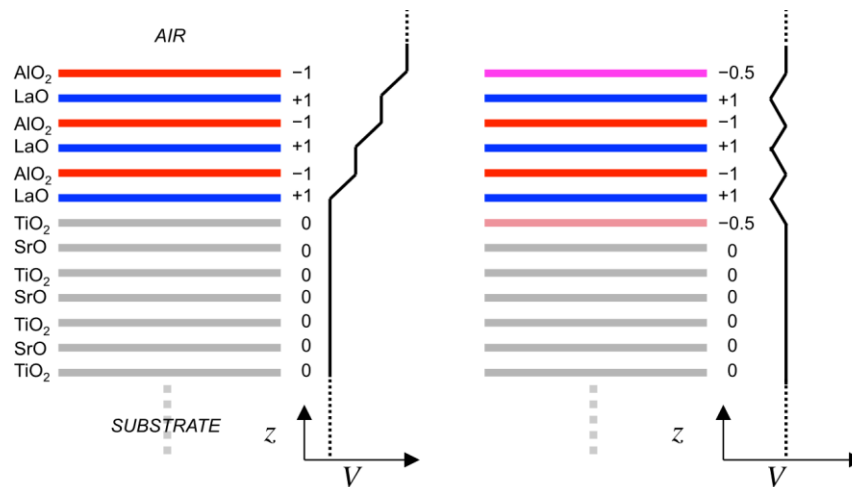


Figura 1.17: Esquema donde se muestra el potencial divergente para la interfaz STO/LAO si no se transfieren cargas a las superficies y como este se soluciona al hacerlo. [18]

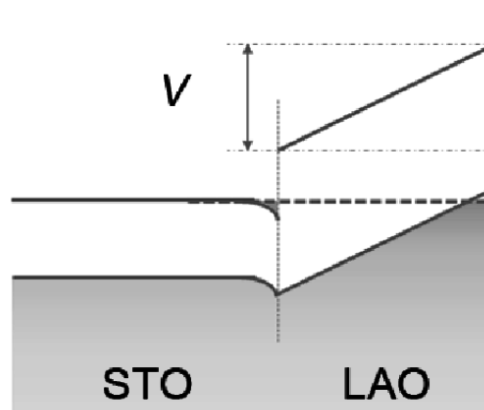


Figura 1.18: Esquema donde se muestra el origen de la conducción bajo la teoría de la catástrofe polar en la interfaz LAO-STO. [17]

La segunda teoría propone que la formación de vacancias de oxígeno en STO son las causantes de este gas de electrones, debido a que al originarse estas:

- Dopan al sistema con dos electrones, dejando que estos luego empiecen a llenar la banda de conducción (ya que los oxígenos se van como O y no como O^{2-})
- Dejan zonas cargadas positivamente donde previamente se ubicaban estos átomos, generando un campo eléctrico que confina los electrones a la superficie (ya que allí es donde se supone que se encuentran las vacancias) y a su vez disminuye la energía de las bandas (doblado de bandas, *band bending*) debido a la atracción que sufren los electrones a esta zona por las cargas positivas.

Este campo eléctrico en la superficie genera a su vez un potencial que depende de la distancia a la superficie ($V(z)$), el cual puede ser tratado como un pozo de potencial para los electrones, de esta forma se puede encontrar como serán modificadas las bandas en presencia de este resolviendo la ecuación de Schrödinger para este (un ejemplo para un potencial simple con forma de cuña puede ser observado en la **Figura 1.19**).

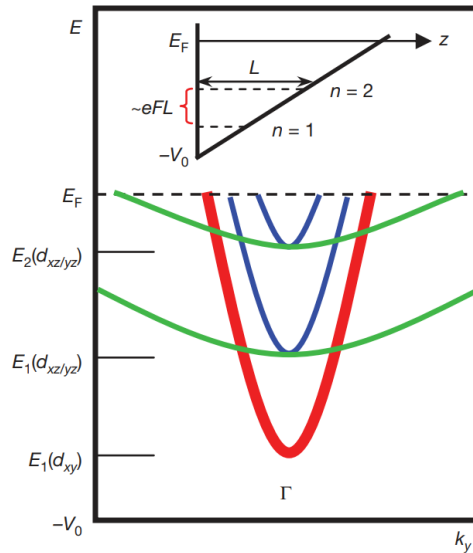


Figura 1.19: Esquema de potencial en forma de cuña que busca simular el efecto de las vacancias de oxígeno en la superficie. En el diagrama de abajo se muestra el efecto de este potencial sobre las bandas correspondientes a diferentes orbitales, donde las bandas con menor masa efectiva en la dirección del potencial (k_z), es decir, d_{xz} y d_{yz} , muestran diferentes autoestados ($n=1,2$) con separación de energía apreciable, mientras que para la banda correspondiente a d_{xy} no se llegan a distinguir estos diferentes autoestados (son prácticamente degenerados). [19]

Si bien esta última teoría no explica cómo se soluciona la catástrofe polar en este sistema, es útil como base para explicar la formación de gases de electrones en otros sistemas donde esta catástrofe polar no se dé pero si se observa el 2DEG. Un ejemplo de estos es la superficie de STO desnudo con orientación (100) [19]. En este material la primera teoría no sirve como explicación ya que, como fue establecido previamente, cada capa en este material es eléctricamente neutra en esta dirección y la catástrofe polar no ocurre entonces. Esto sumado al hecho de que se observa experimentalmente que al exponer a este material a una atmósfera rica en oxígeno este gas de electrones pierde intensidad [20] (ya que en principio las vacancias pasan a estar ocupadas y todo lo dicho previamente deja de ocurrir), haciendo que esta teoría sea aceptada como la explicación de este 2DEG en esta clase de sistemas.

Un problema que tiene el gas de electrones en el STO desnudo y que limita su posible uso práctico es que este no es estable a temperatura ambiente cuando se expone a una atmósfera con oxígeno, ya que se llenan las vacancias responsables de este 2DEG. Una forma de evitar esto es mediante la deposición de una capa monoatómica de un elemento reductor en

la superficie, como por ejemplo Al [21], que, además de actuar como barrera para la entrada de oxígeno, permite extraer oxígenos del STO (lo que lleva a una reducción de este y a la formación de un óxido AlO_x en la superficie), y a la vez da lugar a la formación del 2DEG (debido a la existencia de vacancias donde antes había oxígenos).

1.5. Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo^[22]

Entre los métodos más adecuado para estudiar propiedades electrónicas de materiales se encuentra la denominada Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, ARPES). Si bien esta técnica permite obtener información sobre las propiedades del material *bulk*, también es frecuentemente utilizada para estudiar propiedades superficiales de materiales debido a su gran sensibilidad superficial y resolución (esto se hace controlando la energía de los fotones incidentes, lo que modifica la penetración de estos en la muestra, y por lo tanto, pasar de estudiar propiedades *bulk* a superficiales).

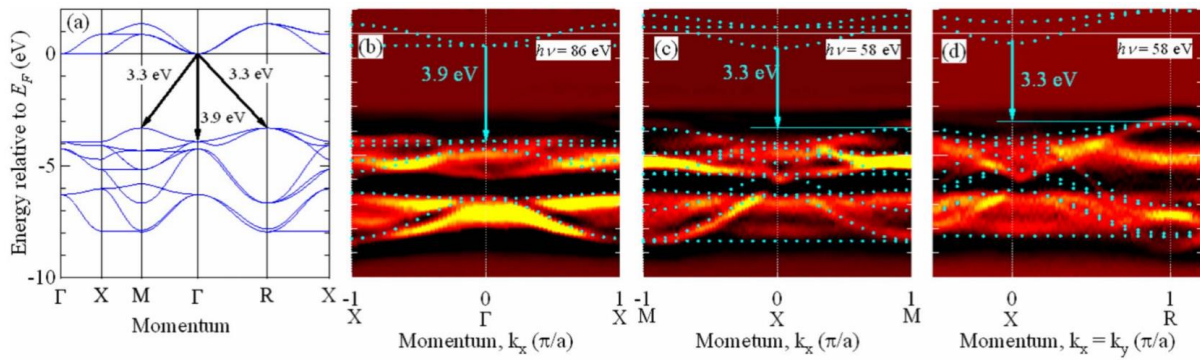


Figura 1.20: Bandas de valencia del SrTiO_3 *bulk* obtenidas mediante ARPES. [23]

El principio de funcionamiento de ARPES se basa en que al irradiar un material (cuya función trabajo es conocida, Φ) con un haz electromagnético monocromático (con frecuencia ν , en general esto se obtiene utilizando un sincrotrón), se emiten electrones fuera de esta en todas las direcciones, siguiendo el efecto fotoeléctrico. Si estos son recolectados y se les mide su energía cinética (E_{cin}) y ángulo respecto a la muestra (ϑ), es posible obtener información sobre el momento cristalino de estos en la muestra (en la dirección al plano paralelo a la superficie, $\mathbf{k}_{\parallel}$) y su energía de unión (*binding energy*, E_B) según:

$$E_{\text{cin}} = h\nu - \Phi - |E_B| \quad (7)$$

$$\hbar \mathbf{k}_{\parallel} = \sqrt{2mE_{\text{cin}}} \sin \vartheta \quad (8)$$

En este tipo de experimentos no es posible obtener información sobre la componente de momento cristalino perpendicular a la superficie ya que este número cuántico deja de tener

sentido porque se pierde simetría translacional en esta dirección (debido a que deja de haber cristal), y efectos como difracción al salir del cristal a través de la superficie hacen que el valor medido (si en la misma ecuación de antes utilizamos $\cos(\vartheta)$ en vez de $\sin(\vartheta)$) difiera del real.

Algunos ejemplos de resultados de ARPES donde se muestra el 2DEG del STO pueden verse en la **Figura 1.21**. Podemos observar que no es únicamente posible obtener diagramas de bandas, también se puede conseguir más información del sistema mediante, por ejemplo, diagramas de energía de unión (no mostrado acá) y superficies de Fermi (es decir, los puntos en la ZB cuya energía es E_F).

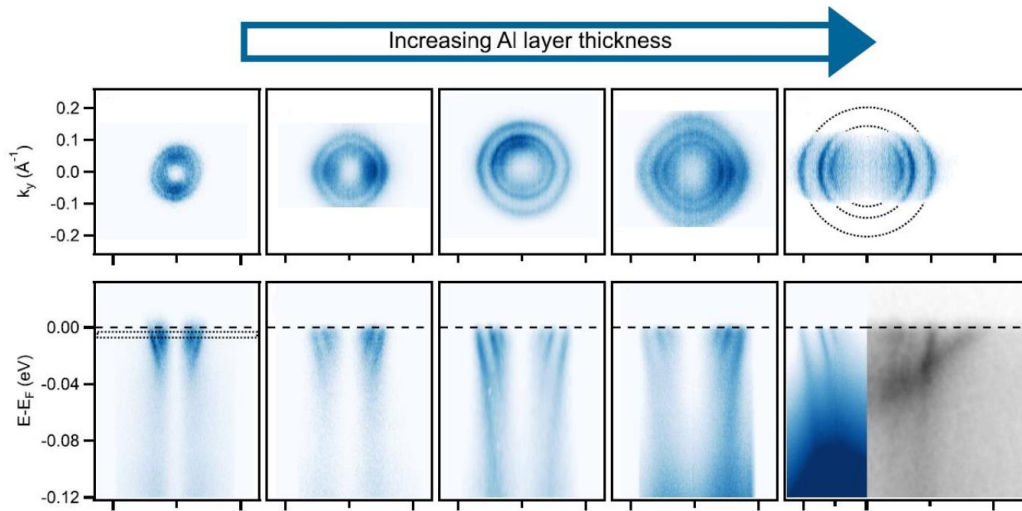


Figura 1.21: Ejemplos de resultados obtenidos mediante la técnica de ARPES para el gas de electrones encontrado en la interfaz Al/STO. Se puede observar que no es solo posible obtener diagramas de bandas, sino que también se puede obtener, por ejemplo, superficies de Fermi en $k_x - k_y$. En este caso la superficie está compuesta únicamente por bandas originadas en orbitales d_{xy} (las cuales son livianas en todas las direcciones del plano), como puede ser observado dado que esta es simétrica. [21]

1.6. Teoría del Funcional de la Densidad^[24]

La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) es uno de los métodos de simulación de propiedades electrónicas de materiales más utilizados hoy en día, debido a que es menos caro (computacionalmente) que otros métodos alternativos y permite obtener resultados muy precisos en una gran variedad de sistemas. Su nombre proviene del hecho de que en vez de trabajar con la función de onda electrónica se utiliza la densidad electrónica para obtener el estado fundamental del sistema, la cual es más sencilla ya que solo depende de tres coordenadas espaciales ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$, donde $\varphi_i(\mathbf{r})$ son las funciones de onda base para los diferentes orbitales del sistema, y f_i es la ocupación del orbital i), en vez de $4N$ variables como ocurre al utilizar el método de Hartree-Fock (donde N es la

cantidad de electrones del sistema, cada uno de estos tiene tres coordenadas espaciales más una adicional de spin), y a su vez esta contiene toda la información del sistema.

Dentro de esta metodología se busca encontrar el estado fundamental del sistema. En este estado la densidad electrónica correspondiente es aquella que minimiza la energía total del sistema mediante el funcional $E[\rho(x,y,z)]$, el problema es que no se conoce la forma exacta de este funcional. Este está compuesto por dos partes, una asociada a la atracción electrón-núcleo, y otra asociada a la energía cinética e interacción electrón-electrón ($F[\rho(x,y,z)]$), esta segunda parte es la que no se conoce completamente.

La forma con la que se trabaja este sistema actualmente es mediante las ecuaciones de Kohn-Sham. Bajo esta metodología la energía cinética se toma como aquella de un sistema de electrones no interactuando entre sí (como la suma de energía cinética de los diferentes orbitales):

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (9)$$

Y la repulsión entre electrones se toma como una interacción coulombiana de la siguiente forma:

$$E_{e-e} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (10)$$

Un problema de este término, por ejemplo, es que considera la repulsión de un electrón consigo mismo. Para solucionar esto, el hecho de que se está considerando la energía cinética de un sistema no interactuante y el intercambio cuántico (sumado a otros posibles efectos adicionales que puedan depender del sistema estudiado) se introduce un cuarto término denominado energía de intercambio y correlación (*exchange-correlation*), el cual considera todas las diferencias entre la energía de nuestro sistema y el real, por lo que la energía total es:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] \quad (11)$$

Donde V_{ext} es el potencial que representa, por ejemplo, la atracción electrón-núcleo. Existen muchas aproximaciones para este término $E_{XC}[\rho]$, desde locales (Local Density Approximation, LDA denominadas de esta manera ya que dependen únicamente de ρ) hasta algunas que dependen también de su derivada (Generalized Gradient Approximation, GGA) o incluso de su derivada segunda (denominadas Meta-GGA). La elección de este puede

depender de, por ejemplo, la variación de la densidad en el espacio: si esta es baja tal vez la aproximación local es suficiente para modelar al sistema, pero en sistemas tales como aquellos con orbitales d donde esta variación es mayor puede que no sea suficiente y pase a ser conveniente utilizar aproximaciones GGA.

Una vez elegida la aproximación a utilizar para $E_{xc}[\rho]$ se toma un valor inicial para la densidad electrónica (ρ_0), con esta se obtiene el potencial de Kohn-Sham (KS) efectivo, $V_{KS}[\rho_0]$, y se construye el hamiltoniano de KS. Con esto se resuelve la ecuación:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Con la salida se obtiene la nueva densidad de carga para el sistema $\rho_1 = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$ y se repite el procedimiento hasta que $|\rho_i - \rho_{i-1}| < Error$, donde se toma que el sistema convergió. Este proceso se denomina ‘autoconsistencia’ (self-consistency, **Figura 1.22**). El nombre de autoconsistencia proviene del hecho de que el objetivo de este método es encontrar la densidad electrónica que, al resolver las ecuaciones de KS con el potencial construido mediante esta, devuelva la misma densidad electrónica con la que se generó el potencial, es decir, que sea consistente.

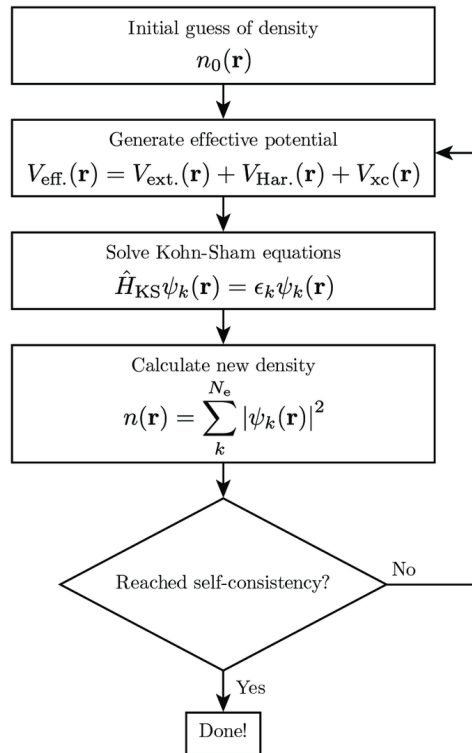


Figura 1.22: Diagrama de flujo utilizado durante los cálculos de DFT, en este caso $n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga (equivalente a $\rho(\mathbf{r})$). [25]

Para resolver esta última ecuación generalmente conviene elegir una base ortogonal de funciones con la que describir los orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$. Una alternativa para esto es elegir ondas planas (Plane Waves, PW) aprovechando la periodicidad del sistema. Estas tienen la siguiente forma:

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (13)$$

Donde $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca, Ω el volumen de la celda y $\mathbf{k}$ es un vector en la red recíproca dentro de la primera zona de Brillouin. De esta forma los orbitales pueden ser escritos utilizando a las ondas planas como base según:

$$\varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

En la práctica se define un valor $\mathbf{G}_{\text{cut}}$ máximo donde se trunca esta serie para disminuir el costo de los cálculos, la elección de este valor (o la energía asociada $|\mathbf{G}_{\text{cut}}| < \sqrt{\frac{2mE_{\text{cut}}}{\hbar^2}}$) depende del sistema y el nivel de convergencia buscado. Los coeficientes $C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ pueden obtenerse de la siguiente manera:

$$C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

Lo que queda hacer para poder utilizar esta base es proyectar el hamiltoniano de la ecuación (12) en estas ondas planas y obtener la ecuación final de autovalores. Haciendo esto se llega a:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (16)$$

Donde $\tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ es la transformada de Fourier del potencial (que incluye los términos de intercambio-correlación, potencial externo y repulsión coulombiana entre electrones).

Un inconveniente de esta base de PW es que si consideramos el sistema completo, con todos sus electrones, la condición de ortogonalidad de los electrones de valencia con los más cercanos al núcleo e inertes (no participan en las uniones químicas) hace que los primeros tengan una gran cantidad de nodos en esta zona, o que presenten picos pronunciados, ambas

cosas llevan a aumentar mucho el valor de G_{cut} necesario para describir estas funciones de onda de manera apropiada, realentizando el cálculo. Se busca entonces reemplazar esta función de onda real para los electrones de valencia en esta zona por una más suave y sin nodos, la cual, si bien no es solución del problema original completo, es solución de un sistema en donde el potencial original fue reemplazado por un *pseudopotencial* (PP) que permita obtener las mismas energías que el original, y cuya función de onda resultante se comporte igual que la real a partir de cierto radio (**Figura 1.23**).

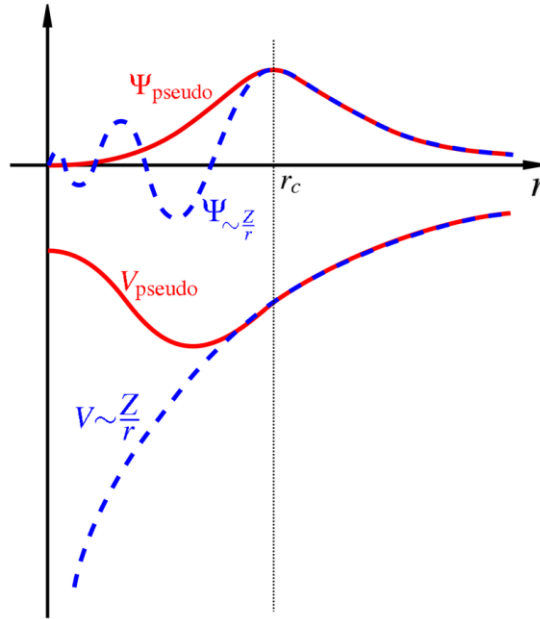


Figura 1.23: Diagrama donde se muestran el potencial real (azul punteado) y pseudopotencial (línea continua roja) y función de onda para ambos potenciales. Se puede observar como el potencial original colombiano lleva a una función de onda con varios nodos, los cuales son eliminados con la utilización de un PP. También se ve como a partir de cierto radio r_c tanto el potencial como la función de onda coinciden (y, dado los pequeños valores para estos radios, no existe influencia de esta parte interna sobre lo que vendría a ser los enlaces químicos entre diferentes átomos). [26]

Por ahora se mostró como se encara este problema cuando se considera un único valor de $\mathbf{k}$ en la ZB, pero en muchos sistemas (como por ejemplo en metales) es útil tener información de una gran cantidad de puntos en esta para obtener, por ejemplo, la superficie de Fermi. Dado que es imposible resolver infinitos puntos dentro de este espacio, en general se utilizan diferentes mallados que permiten obtener un muestreo ‘representativo’ de esta zona considerando la simetría de la celda. Una vez determinado el mallado a utilizar (o equivalentemente las coordenadas de los puntos de interés), se procede a resolver la ecuación (12) para estos puntos y luego el acoplamiento de estos resulta al obtener la densidad electrónica mediante:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_{\mathbf{k}}} f_i^{(\mathbf{k})} |\varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})|^2 \quad (17)$$

Siendo $\omega_{\mathbf{k}}$ el peso correspondiente a los puntos del mallado (cuyo valor depende de la simetría de la celda estudiada y del punto $\mathbf{k}$) y $N_{\mathbf{k}}$ la cantidad de estados ocupados en el punto $\mathbf{k}$. Si bien hacer esto permite obtener una densidad electrónica más representativa del sistema real, esto aumenta los tiempos de cálculo y recursos (ya que se está resolviendo la ecuación original para cada uno de estos puntos), así que es conveniente elegir la menor malla que permita obtener una convergencia adecuada para la propiedad que se esté buscando.

Una ventaja de trabajar con ‘superceldas’ (tal como será discutido más tarde en métodos) es que al aumentar la celda en el espacio real, la celda en el espacio recíproco disminuye de tamaño y, por lo tanto, es posible obtener información de varios puntos $\mathbf{k}$ de la celda original en uno solo de la supercelda. Aún así esta no es una manera conveniente de incrementar el muestreo dado que los recursos requeridos para trabajar con estas celdas de mayor tamaño no compensa la mayor cantidad de información por punto, y trabajar con sistemas de menor tamaño y mallas más finas termina siendo más conveniente si se busca tener información que puede ser representada fácilmente en este tipo de celdas.

1.7. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de las vacancias de oxígeno mediante DFT, es decir, determinar si existen sitios preferenciales para estas, el efecto que tienen sobre el diagrama de bandas, energía de activación para migración de vacancias en función de la distancia a la superficie, y ver como al agregar una capa de Al o AlO_2 en la superficie del STO afecta a la estabilidad de estas vacancias en la superficie de SrTiO_3 . Por último, se busca comparar los resultados obtenidos con resultados experimentales encontrados en la bibliografía.

2. Métodos

2.1. Sol67

El trabajo de seminario fue llevado a cabo en el Departamento de Física de Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes. Este cuenta con *clusters* (los cuales consisten en varias computadoras configuradas de manera tal que trabajen en paralelo como una) a los cuales se les puede instalar el *software* necesario para luego enviar trabajos que serán ejecutados allí. En particular, durante este trabajo se utilizó el cluster denominado *sol67*, el cual cuenta con el sistema operativo Linux (y utiliza la distribución CentOS versión 6.9), y varios nodos (computadora individuales que forman parte del *cluster*) con diferente cantidad de procesadores (se cuenta con 20 nodos de 48 procesadores, 7 con 40 procesadores y 25 de 8 procesadores).

2.2. Quantum ESPRESSO

Existe una gran variedad de programas de DFT que permiten realizar los tipos de cálculo necesarios para realizar la tesis (tal como VASP, SIESTA, Wien2K, etc), pero se optó por trabajar con Quantum ESPRESSO (QE, [27][28]). La razón para esto se debe a que este es un software de código abierto que utiliza una base de ondas planas para las funciones de onda y pseudopotenciales para facilitar los cálculos al usar esta base de ondas (tal como fue mencionado en la introducción) y es desarrollado por miembros de grupos de varias instituciones de renombre tales como la Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA) y Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP). La versión del software utilizada fue la 6.4, debido a incompatibilidades entre las versiones más modernas (como la 7.0) y los compiladores presentes en el *cluster* utilizado (dada la antigüedad de la distribución de Linux en este). El QE contiene una gran cantidad de módulos incluidos con el paquete principal del programa que permiten realizar cálculos como autoconsistencia, diagramas de bandas, superficies de Fermi, etc., pero también existen muchos módulos desarrollados por miembros de la comunidad que permiten expandir aún más las funciones de este programa, haciendo que este sea muy versátil.

2.3. Pseudopotenciales

Como fue mencionado, QE trabaja con pseudopotenciales. Existen tres principales tipos de pseudopotenciales, estos se denominan PAW (Projector-Augmented Wave), US (Ultrasoft) y NC (Norm-Conserving). Una vez elegida la familia de pseudopotenciales es necesario

considerar el potencial de intercambio-correlación que se busca utilizar. La forma con la que se procedió para la elección del PP a utilizar fue mediante, primero, búsqueda de PP en diferentes librerías para considerar una amplia variedad de estos; segundo, creación de una misma configuración inicial para el sistema y elección de un parámetro de convergencia; tercero, la relajación de celda en una celda unidad de STO (donde fue modificado el parámetro de red de la celda); y por último, análisis de resultados.

El análisis consistió en comparar valores tales como: tiempo necesario para completar la relajación, memoria utilizada, valores de E_{cut} necesarios para obtener una convergencia determinada en el valor de energía total del sistema, parámetro de red final luego de la relajación y energía de *gap*.

2.4. Slabs

Una de las ventajas que se tiene al utilizar una base de ondas planas para las funciones de onda al hacer los cálculos de DFT es que estas permiten calcular fácilmente la energía total y sus derivadas, de esta forma es posible obtener fuerzas y tensiones actuando sobre el sistema. Gracias a esto es posible realizar cálculos de relajación, tanto atómica (donde el parámetro de red se mantiene fijo pero se permite modificar las posiciones de los átomos dentro de la celda) como de la propia celda (donde ahora es posible modificar el volumen del sistema con el que se está trabajando). Es fácil de ver la utilidad de estas funciones cuando se considera que se está trabajando con un sistema con defectos, ya que en presencia de estos el sistema tiende a relajarse localmente, variando la disposición de los átomos allí. No solo es importante esto para obtener valores de energía más representativos para este sistema con defectos, sino que también, como fue mencionado en la introducción, en esta familia de materiales el ángulo M-O-M tiene importancia a la hora de determinar la dispersión de las bandas correspondientes, por lo que se verá modificado el diagrama de bandas (al menos levemente) una vez relajado el sistema. El tipo de defectos estudiados en este trabajo son principalmente la superficie del material (ya que estos gases de electrones bidimensionales se observan aquí) y vacancias de oxígeno (ya que se piensa que estas son las causantes de este estado metálico en este material).

En nuestro caso para realizar estas relajaciones se partió de una supercelda (la cual define la unidad mínima de repetición en nuestro material cristalino) que consiste en la celda unidad repetida dos veces en x e y y siete en z (por lo que fue denominada 2x2x7). Luego, para simular el efecto de la superficie, se agregó cierta cantidad de vacío (aproximadamente un tercio del volumen total de la celda corresponde a vacío) entre dos capas de TiO_2 (ya que

experimentalmente esta terminación es la más estudiada y donde se encuentran las propiedades más interesantes) (**Figura 2.1**) y se procedió con la relajación atómica (el parámetro de red en el plano fue tomado como 3,9 Å y no se le permitió cambiar). Cuando a una supercelda se le incluye una zona de vacío (para estudiar superficies por ejemplo), es común denominarlas *slabs*, por lo que a partir de ahora serán denominadas de esta manera. Las dimensiones elegidas para nuestro *slab* fueron tales que permitan (en principio al menos, ya que no fue posible estudiar la convergencia de los resultados al aumentar las dimensiones de la supercelda por falta de tiempo) una relajación aceptable en el plano x-y, y a su vez que permitan estudiar la energía de las vacancias en función de la distancia a la superficie (por esto la mayor repetición en z), sin requerir una excesiva cantidad de átomos (lo cual es equivalente a mayores requerimientos, tanto en memoria como en tiempo necesario para converger al sistema, y al no disponer de cantidades ilimitadas de ninguna de las dos, se optó por trabajar con este tamaño).

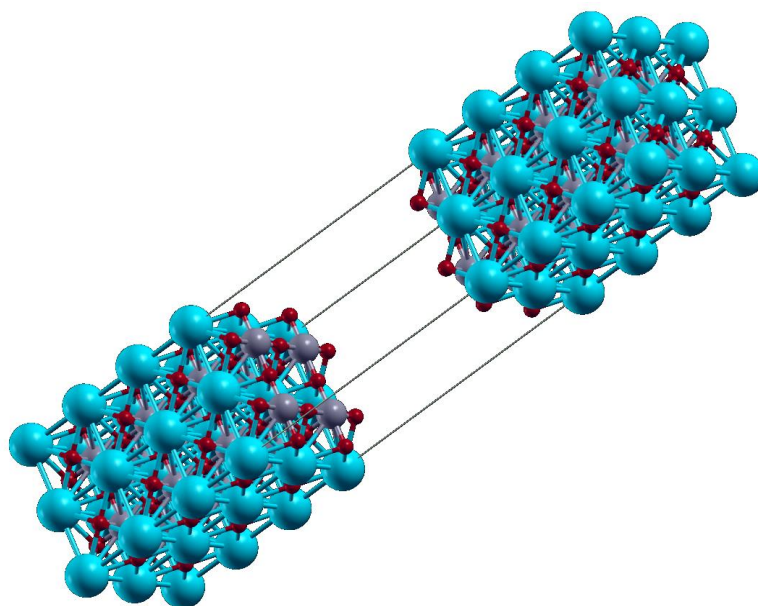


Figura 2.1: *Slab* de STO utilizado para realizar los cálculos. Se puede observar cómo se intentó simular el efecto de la superficie agregando vacío, y la terminación TiO_2 en ambas superficies, de esta forma obteniendo un *slab* simétrico.

Para introducir una vacancia al *slab* solamente fue necesario quitar uno de los oxígenos del sistema y luego proceder con la relajación. Para obtener la energía de vacancias en función de la distancia de estas a la superficie se generaron cinco diferentes *slabs*, cada uno con vacancias en diferentes capas. Aunque las capas de TiO_2 presentan dos sitios diferentes donde existen átomos de O, debido a la simetría del sistema planteado, se consideraron estos equivalentes y solo se estudió para una de estas posiciones.

Por último, para estudiar como la deposición de Al en la superficie de STO afecta al diagrama de bandas se crearon nuevos *slabs*, los cuales consisten en el mismo *slab* que para STO, pero a estos se les agregó una capa de Al en ambas superficies y se aumentó el tamaño total de la celda para mantener un mismo volumen inicial de vacío (previo a la relajación al menos). Para esto fue necesario encontrar primero la configuración de átomos de Al favorecida por el sistema, que fuese a su vez compatible con la configuración luego utilizada para el óxido de Al. Para realizar esto, entonces, se plantearon tres posibles disposiciones para estos átomos de Al: sobre los átomos de Sr, sobre los O, o sobre Ti (**Figura 2.2**), y se observó el valor final de la energía del sistema una vez relajado, el de menor energía fue elegido como el adecuado.

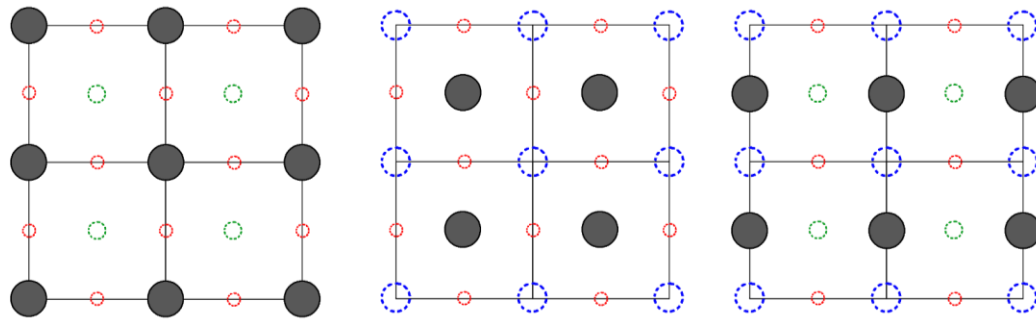


Figura 2.2: Diferentes configuraciones para los átomos de Al (gris) probadas para el *slab*, mostrando con líneas punteadas los átomos de Sr (azul), Ti (verde) y O (rojo) del STO.

Como también fue estudiada la estabilidad de este gas de electrones en el STO+Al al exponer al sistema a una atmósfera con oxígeno, se creó un último tipo de *slab* donde en la superficie en vez de Al se pasa a tener AlO_2^- (donde se probaron también diferentes configuraciones para estudiar la más favorable, **Figura 2.3**). En ambos casos se consideró el parámetro de red en el plano para estas capas igual que para el STO bulk (3,9 Å).

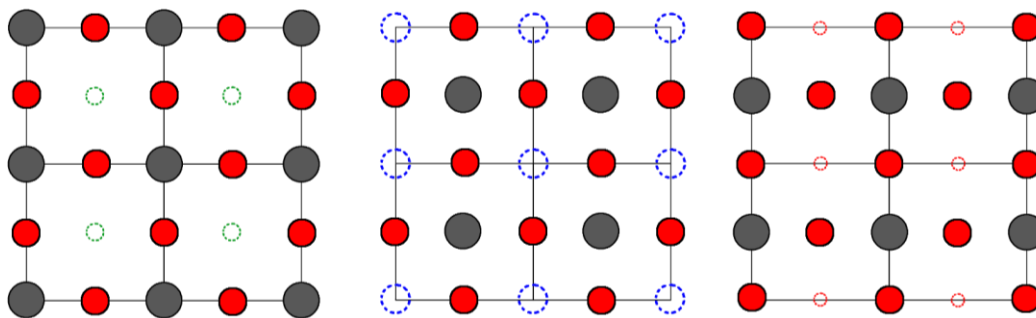


Figura 2.3: Diferentes configuraciones para los átomos de Al (gris) y O (rojo) en AlO_2^- probadas para el *slab*, mostrando con líneas punteadas los átomos de Sr (azul), Ti (verde) y O (rojo) del STO.

2.5. Nudged Elastic Band

Como fue mencionado en la introducción, uno de los objetivos del trabajo fue estudiar la energía de migración para las vacancias de oxígeno en función de la distancia a la superficie en el sistema. Para hacer esto hicimos uso de una de las aplicaciones incluidas en el QE denominada *Nudged Elastic Band* (NEB). Este método permite obtener el camino de mínima energía (Minimum Energy Path, MEP) entre dos configuraciones diferentes de nuestro sistema (denominadas imagen inicial y final). La dirección en este camino de mínima energía es denominada coordenada de reacción, y la barrera energética para el proceso estudiado en esta corresponde a la energía de activación para este.

Por ejemplo, si buscamos estudiar la difusión de vacancias se puede elegir una imagen inicial donde la vacancia se encuentre en un sitio, y luego crear una imagen final donde esta se encuentre en otro sitio vecino. Una vez que el programa finalice y converja, la barrera energética (es decir, la diferencia de energía entre el punto máximo y la energía de la imagen inicial) va a corresponder a la energía de activación para la migración de vacancias.

El principio de funcionamiento de este método consiste en, una vez dadas las imágenes iniciales y finales, interpolar linealmente entre estas una cantidad extra de imágenes intermedias elegidas (correspondientes a sistemas donde la vacancia se encuentra en sitios intermedios en nuestro caso por ejemplo). Una vez hecho esto se impone entre imágenes sucesivas una fuerza tipo resorte en la dirección de la coordenada de reacción (de ahí el nombre *Elastic Band*), la cual se minimizará cuando el sistema llegue al MEP, ya que aquí se tiene la barrera de energía mínima y cualquier perturbación aumentaría a esta (**Figura 2.4**).

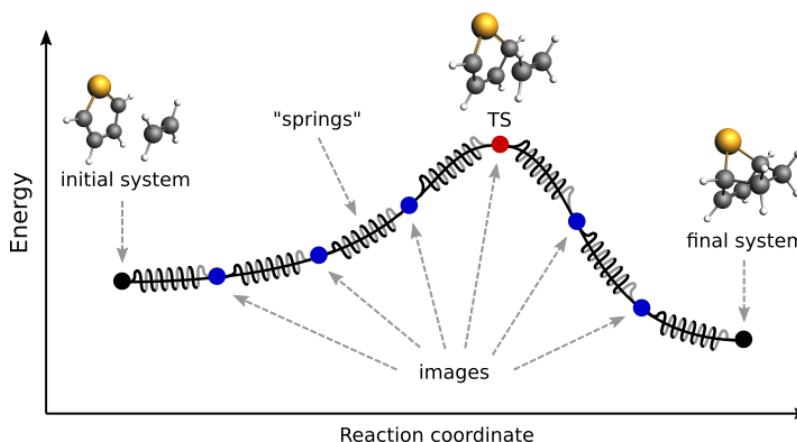


Figura 2.4: Se puede observar en esta figura como funciona NEB de manera esquemática. Se observan las diferentes imágenes, unidas entre sí mediante resortes. La imagen TS (*transition state*, o también conocido como complejo activado).

El método clásico de NEB mantiene fija la distancia entre imágenes en la coordenada de reacción y, si bien esto es útil para encontrar el MEP, no permite obtener la barrera energética salvo que se tenga una cantidad de imágenes suficientes como para asegurarse de que una de estas coincida con el máximo. Aumentar la cantidad de imágenes no suele ser algo conveniente ya que la información extra obtenida al sumarlas no es proporcional a los tiempos que suma hacer esto. Para solucionar esto existe una modificación de NEB denominada *Climbing Image* (CI). Bajo esta se puede obtener esta barrera de manera más eficientemente eliminando la fuerza restitutiva a la imagen a la cual le corresponde la mayor energía, de esta forma permitiéndole moverse libremente en la dirección de la coordenada de reacción. Una vez hecho esto, y tal como lo dice el nombre del propio método, se le permite a esta imagen *escalar* en energía y llegar al punto máximo en esta dirección y mínimo en el resto, de esta forma llegando al punto silla (el cual se corresponde a la barrera de activación) con una cantidad menor de imágenes.

Para realizar estos cálculos entonces se comenzó con los *slabs* con vacancias ya relajados para tomar de imágenes iniciales y finales. Se incluyeron además imágenes intermedias al cálculo (en donde la vacancia se encontraba en una de las aristas de la celda unidad) ya que la interpolación lineal realizada por el programa para estimar las imágenes intermedias generaba un camino donde había superposición entre diferentes átomos y hacia que el programa finalizase de manera inesperada. Se estudió la migración de vacancias para las primeras cinco capas del STO (las cuales corresponden a capas de TiO_2 , SrO , TiO_2 , SrO y TiO_2 respectivamente), observando las barreras energéticas, diferencias de energía para las vacancias en los diferentes sitios y modificación de diagramas de bandas para cuando estas se encontraban en las diferentes capas (viendo, por ejemplo, como se modifica la profundidad de la banda de conducción en función de la posición). Para facilitar la convergencia estos cálculos se comenzaron con una cantidad baja de imágenes iniciales y se fue aumentando con el tiempo. Una vez obtenida una cantidad adecuada de imágenes con una precisión determinada, fue incluida la modificación de CI, para permitir encontrar con mayor precisión la barrera energética.

Un procedimiento similar fue seguido para obtener la estabilidad de vacancias en STO al agregarse una capa de Al/AlO_2 . Para esto también se comenzó con imágenes iniciales y finales relajadas, pero en este caso solo se estudió la migración de la vacancia entre la última capa de STO (TiO_2) y Al (o AlO_2). En este caso no fue utilizado el método CI por razones que se explican luego en el siguiente capítulo.

2.6. Desdoblamiento de Bandas

Es sabido que al aumentar el tamaño de una celda en el espacio real, el tamaño de la celda correspondiente al sistema en el espacio recíproco disminuye en tamaño, por ejemplo, para una supercelda con estructura cúbica y parámetro de red na (siendo n un número entero y a el parámetro de red de la celda primitiva), el borde de la ZB se encontrará en $\pi/(na)$. Esto lleva a que algo que se veía como una única banda cuando se trabajaba con una celda primitiva pase a verse como varias al trabajar con superceldas. Esto se puede visualizar fácilmente considerando un sistema simple con una única banda (**Figura 2.5**), si ahora se considera que la celda unidad de este sistema se duplica, el tamaño de la zona de Brillouin se verá reducido a la mitad (ya que a ahora corresponde a $2a$). La banda original de la celda unidad entonces se verá reflejada al llegar al borde de la ZB y en vez de tener una única banda tendremos dos.

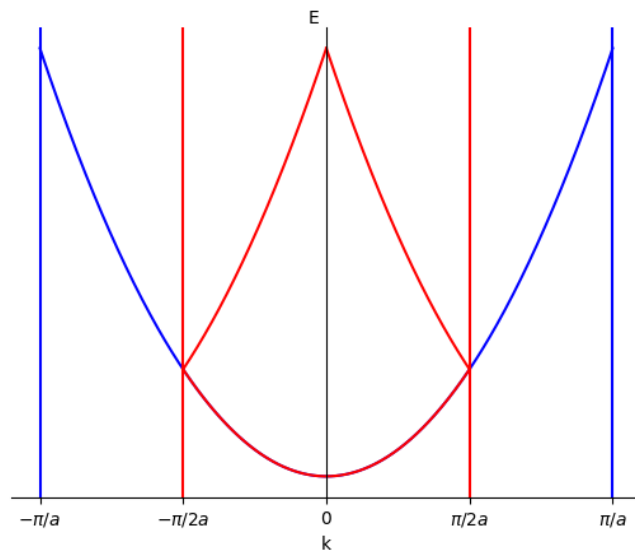


Figura 2.5: Bandas para la celda unidad con parámetro de red a (en azul) y para una supercelda con parámetro de red $2a$ (en rojo). Se puede observar como al disminuir el tamaño de la ZB se pasa a tener dos bandas en vez de una sola.

Con este ejemplo simple se puede entender como cuando se crea una supercelda de gran tamaño para un sistema real con muchas bandas puede llegar a hacerse difícil la interpretación de datos obtenidos en un diagrama de bandas. El método conocido como Desdoblamiento de Bandas (*Band Unfolding*, BU) permite proyectar las bandas obtenidas para un cálculo de supercelda en el espacio recíproco correspondiente a la celda unidad original y a su vez desdoblar estas bandas espejadas para obtener únicamente las bandas del sistema simple, permitiendo analizar estos resultados con mayor facilidad y relacionarlas al sistema sin

perturbar. Al realizar esto uno puede ver el efecto promedio de los defectos introducidos a estas superceldas en la celda unidad del sistema.

El programa utilizado para hacer esto en QE fue *unfold-x* [30], creado por Pietro Bonfa. Para utilizar a este se tiene que introducir la matriz M , la cual permite pasar de los vectores de la celda primitiva ($\mathbf{a}$) a los de la supercelda ($\mathbf{A}$) mediante $\mathbf{A} = M \mathbf{a}$, y luego especificar el camino que se busca recorrer (en coordenadas del espacio recíproco de la celda primitiva) a la hora de obtener el diagrama de bandas. Una vez hecho esto, se obtienen las coordenadas (en el espacio recíproco de la supercelda) necesarias para realizar esto y se pasa a hacer el cálculo de bandas con nuestro *slab*. Una vez finalizado esto comienza el *unfolding* propiamente dicho, el cual una vez finalizado genera un archivo de salida .dat que puede ser visualizado con un programa adecuado (como por ejemplo gnuplot).

2.7. Programas adicionales

Además de los *softwares* mencionados previamente, fueron utilizados otros programas cuya función principal fue la visualización de resultados obtenidos mediante los primeros, no para la generación de nuevos. Estos programas fueron XCrySDen: el cual permitió visualizar densidades de carga electrónica final, configuración del sistema cuando este se encuentra relajado, caminos de reacción obtenidos mediante NEB para las vacancias, y para asociar bandas a orbitales determinados; gnuplot y xmgrace para gráficos tales como diagramas de bandas y gráficos de energía vs coordenada de reacción.

3. Resultados

3.1. Pseudopotenciales

Como fue mencionado en el capítulo anterior, lo primero que se hizo fue estudiar y comparar diferentes PPs, para de esta forma poder realizar cálculos y asegurarnos que durante estos se tengan una convergencia en energía del orden de 0,001 Ry (equivalente a 0,013 eV $\sim$ 0,01 eV) para la energía total, y que a su vez permita obtener valores de parámetro de red similares a los encontrados experimentalmente y energías de *gap* no muy lejanas a la obtenida experimentalmente. La **Tabla 1** muestra los resultados obtenidos durante nuestro análisis para pseudopotenciales obtenidos de diferentes librerías.

Tabla 1: Resultados del *benchmark* para diferentes pseudopotenciales (PP) y energías de intercambio-correlación (XC). Se muestran las energías (*ecutwfc* y *ecutrho*, asociadas a E_{cut}) necesarias para la convergencia deseada, y tiempo y memoria necesarios. Se remarca el US PBEsol ya que fue el utilizado para el resto de los cálculos.

PP	XC	<i>ecutwfc</i> (Ry)	<i>ecutrho</i> (Ry)	E_{gap} (eV)	a (Å)	Tiempo (m:s)	Memoria (MB)
NC ^[31]	LDA	80	300	1,88	3,85	2:58	647
	PBE	80	300	1,87	3,93	2:56	647
	PBEsol	90	300	1,88	3,89	3:30	706
PAW ^[31]	LDA	80	350	1,84	3,86	3:45	739
	PBE	90	400	1,83	3,94	4:39	866
	PBEsol	70	350	1,85	3,89	3:37	674
US ^[32]	PZ	90	600	1,84	3,86	5:31	1208
	BP	100	600	1,83	3,94	5:31	1239
	PBE	80	400	1,83	3,94	3:54	776
	PBEsol	80	400	1,84	3,90	4:38	797
US-PAW ^[32]	PZ	90	600	1,84	3,86	4:37	1218
	BP	100	600	1,83	3,94	5:58	1208
	PBE	80	400	1,83	3,94	5:07	797
	PBEsol	80	400	1,84	3,90	4:51	759

Se puede notar que los valores de parámetro de red se aproximan bastante a los experimentales en todos los casos (con un error menor a 0,05 Å), pero que ambos pseudopotenciales US PBEsol son los que permiten obtener el valor experimental de 3,9 Å.

En los resultados se puede observar también que ninguno de estos pseudopotenciales da valores de energía de *gap* cercanos al valor esperado basado en resultados experimentales, vemos que los obtenidos rondan 1,84 eV, mientras que se esperan valores de E_{gap} cercanos a 3,25 eV. Este efecto puede ser atribuido a que ninguno de estos considera efectos de correlaciones de manera correcta en este sistema, llevando a valores para el *gap* menores a los esperados. Esto puede ser compensado mediante la utilización de DFT+U, donde este parámetro U puede ser elegido mediante Linear Response, o mediante ajuste manual (donde son ajustados los valores de U manualmente hasta obtener el parámetro de red y la energía de *gap* buscada). La función hp.x de QE hace uso de este primer método para encontrar parámetros U adecuados para el sistema, llevando a los valores de *gap* mostrados en la **Tabla 2**, que, como se puede ver, siguen siendo valores bastante menores a los esperados. Si se introduce un valor de U no solo a los átomos de Ti, sino que también a los O (lo cual es más difícil de justificar debido a que la localización en orbitales p no es tan alta como para que los efectos de correlación sean predominantes), se puede ahora obtener valores de *gap* mayores (aunque bastante por encima del valor experimental), pero los valores de U_O hallados son demasiado altos (más de 13 eV). Se puede notar también que el agregado del parámetro U para el Ti lleva a un aumento en los parámetros de red de la celda frente a los sistemas sin este, mientras que la utilización de U_{Ti} y U_O hacen que este sea menor.

Tabla 2: Energías de *gap* y parámetros de red para los diferentes PP y XC obtenidos luego con los parámetros U hallados mediante Linear Response tanto para Ti solo, como para Ti y O. Se remarca el US PBEsol ya que fue el utilizado para el resto de los cálculos.

PP	XC	U (Ti) (eV)	E_{gap} (eV)	a (Å)	U (Ti) (eV)	U (O) (eV)	E_{gap} (eV)	a (Å)
NC	LDA	3,17	2,10	3,86	3,56	13,92	4,89	3,82
	PBE	3,13	2,09	3,94	3,49	13,84	4,51	3,89
	PBEsol	1,12	2,10	3,90	3,50	13,87	4,86	3,85
PAW	LDA	2,71	1,95	3,86	2,80	13,14	4,30	3,83
	PBE	2,67	1,94	3,94	2,73	13,06	4,22	3,90
	PBEsol	2,60	1,95	3,89	2,75	13,10	4,29	3,86
US	PZ	3,23	2,06	3,87	3,65	13,84	4,73	3,84
	BP	3,20	2,04	3,95	3,59	13,80	4,68	3,91
	PBE	3,19	2,04	3,95	3,58	13,75	4,66	3,91
	PBEsol	3,19	2,05	3,91	3,59	13,79	4,71	3,87
	PZ	3,24	2,06	3,87	3,65	13,84	4,72	3,84

US-	BP	3,20	2,04	3,95	3,59	13,79	4,68	3,91
PAW	PBE	3,19	2,04	3,95	3,59	13,76	4,66	3,91
	PBEsol	3,19	2,05	3,91	3,59	13,79	4,71	3,87

Si bien es posible encontrar una combinación de parámetros U apropiada que den valores de energía de *gap* y parámetro de red mediante prueba y error similares a los encontrados experimentalmente, esta falta de justificación teórica para la elección de estos valores (sumado a los mayores requerimientos en memoria y tiempo necesarios para hacer estos cálculos de DFT+U frente a DFT tradicional) hizo que se decida trabajar sin esta corrección.

En cuanto a la elección del PP a utilizarse, se puede observar que los mejores resultados para parámetro de red se obtienen al utilizar los pseudopotenciales que utilizan una corrección para intercambio-correlación PBEsol (que corresponde a uno del tipo GGA). Dentro de estos se eligió trabajar con el US PBEsol, dado que para el momento que se hizo este *benchmark* ya se habían comenzado algunos cálculos de relajación, pero se decidió hacer esto con el fin de buscar parámetros de convergencia adecuados, y para comprobar si utilizando otros PP se podía obtener resultados similares (o mejores) a un costo mucho menor.

3.2. Slabs STO

3.2.1. Energía de Formación de Vacancias

Una vez determinado el pseudopotencial a utilizar y valores de E_{cut} (*ecutrho* y *ecutwfc*) requeridos para la convergencia buscada se procedió con la creación de los *slabs* a utilizar durante el resto del trabajo. Se consideró entonces un parámetro de red inicial de 3,9 Å para construir la configuración inicial de los *slabs* y dar las posiciones iniciales de los átomos, dado que se no se encuentra muy lejos del valor encontrado luego de la relajación para el PP utilizado y es más fácil de trabajar a la hora de dar coordenadas atómicas iniciales. El mallado utilizado para el muestreo del espacio recíproco durante las relajaciones fue 4x4x1, debido a que el gran tamaño de la celda en la dirección z hizo que se considere menos necesario una mayor cantidad de puntos en esta dirección, ya que debido a su extensión (y consecuente reducción en la dimensión de espacio recíproco en esta dirección), esta incluye varios puntos correspondientes al espacio recíproco de la celda primitiva (y también dada la pequeña extensión de la celda recíproca en k_z , la dispersión que puede existir en esta dirección es muy baja, por lo que aumentar la cantidad de puntos en esta dirección no aporta mucho).

Tabla 3: Tabla donde se muestra la energía de formación de vacancias en función de la capa donde se encuentra esta.

Número de Capa	Tipo de Capa	E_{form} (eV)
1	TiO ₂	4,11
2	SrO	5,34
3	TiO ₂	4,85
4	SrO	5,03
5	TiO ₂	4,95

Una vez relajados los sistemas se obtuvieron las energías mostradas en la **Tabla 3** para la vacancia en las diferentes posiciones. Estas energías fueron obtenidas mediante:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{vac}} + \frac{E(\text{O}_2)}{2} - E_0 \quad (18)$$

Donde E_0 es la energía del sistema sin vacancias, $E(\text{O}_2)/2$ se corresponde a la energía de un átomo de O, E_{vac} es la energía del sistema con el defecto introducido, y E_{form} es la energía de formación de vacancia. En estos resultados de energía de vacancia vs profundidad, se puede ver como la superficie presenta el sitio más favorable para esta clase de defectos (ya que es el sitio donde estos presentan la menor energía de formación), lo cual tiene sentido, ya que de por si es la zona donde mayor capacidad de relajación se tiene (debido a la falta de átomos que restringen la relajación), y además los oxígenos de la superficie son de mayor energía debido a que presentan coordinación incompleta frente a aquellos del *bulk*, por lo se puede entender que si hay que sacar uno entre estos dos, el primero va a presentar una menor dificultad (esto es sin considerar además que para llevar a una vacancia al *bulk* esta va a tener que migrar desde la superficie, lo que va a requerir un aporte adicional de energía).

Se puede observar también que el sitio menos favorable es cuando se tiene al oxígeno en la segunda capa (que corresponde a una capa de Sr), presentando una energía de formación que es mayor al caso anterior por más de más de 1,2 eV. Una particularidad de esta configuración es que al encontrarse la vacancia en esta capa, el Ti que se encuentra por encima de esta (en la capa de la superficie) muestra una separación energética de los orbitales d diferente al resto de los átomos de este tipo en el STO (donde típicamente se observan los niveles t_{2g} por debajo de los e_g). Al no tener un oxígeno por debajo y al tener vacío sobre él, el orbital d_{z^2} deja de experimentar repulsión coulombiana en esta dirección, y disminuye en energía, situándose incluso por debajo de los orbitales t_{2g} . Se puede identificar fácilmente esta

banda ya que corresponde a una con dispersión prácticamente nula en el plano, como se verá más adelante cuando se muestren los diagramas de bandas. Adicionalmente, posiblemente también producto de este ordenamiento particular de los orbitales, se observa una mayor distorsión de la posición de equilibrio para el Ti modificado, el cual se encuentra levemente alejado de la posición z del resto de los átomos de la capa (posiblemente para disminuir aún más la interacción coulombiana del orbital d_{z^2} y orbitales de átomos vecinos). Si bien nada de esto permite explicar con completa certeza porque este sitio es el de mayor energía, dado que es el único lugar donde se observa este efecto y a su vez es la configuración menos favorable para la vacancia (debido a su alta energía de formación), se piensa que los efectos pueden estar relacionados.

Por último, se puede notar que las capas de TiO_2 presentan sitios más favorables para las vacancias cuando se está cerca de la superficie, y al irse alejando de esta la energía de los sitios SrO y TiO_2 se va igualando. Se encontró que otros trabajos [33] hallaron resultados similares a estos, tanto en los valores de energía de formación de vacancias como la existencia de capas preferenciales donde es más fácil formar el defecto.

Otro resultado observado luego de la relajación de estos diferentes sistemas es que cuando las vacancias de O se encontraban en capas de TiO_2 existe una rotación de largo alcance en el plano xz de los octaedros de TiO_6 , que no se observa cuando estas se encuentran en capas de Sr, y la rotación esta tiene como plano de simetría la capa donde se encontraba la vacancia (**Figura 3.1**). Este resultado particular probablemente sea producto de que hubo que restringirse a estudiar estos sistemas en superceldas $2 \times 2 \times 7$, haciendo que quizás el espacio disponible en el plano no fuese suficiente como para llevar a una relajación correcta, llevando a que el sistema opte entonces por esta transformación de fase (que es algo que se ve experimentalmente en el STO cuando este se encuentra por debajo de los 105 K, donde se pasa de una estructura cúbica a una tetragonal, pero resulta poco probable que el origen pueda ser atribuido a una vacancia de oxígeno).

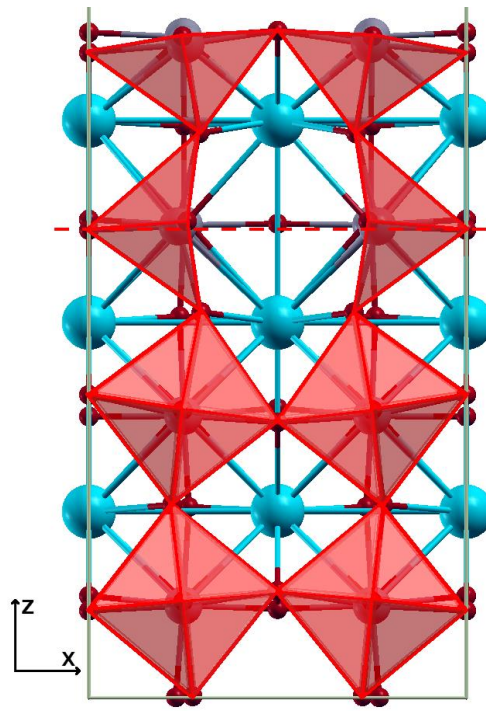


Figura 3.1: Celda relajada del sistema con vacancia en la tercera capa donde se muestran los octaedros de oxígeno rotados, y como en la capa donde se encuentra esta vacancia hay un plano de simetría para esta rotación (mostrado como una línea punteada roja).

No fue determinada la diferencia de energía entre los sistemas con y sin esta transformación para ver su influencia en la energía total (y por lo tanto en la energía de formación de vacancias, ya que los sistemas sin defectos no presentaban esta rotación), pero se considera que en principio esta no debe ser muy importante dado que la diferencia en la energía de formación de vacancias entre la capa 4 (SrO) y 5 (TiO_2) es de 0,08 eV, y que posiblemente gran parte de este aporte tenga origen en la capacidad de relajación debido a la distancia a la superficie y/o a que los sitios de TiO_2 son preferenciales para estos defectos en la cercanía de la superficie. De todas formas esto se discutirá nuevamente en la sección que trate los resultados de NEB.

Por último, vale la pena mencionar que en un principio los cálculos fueron realizados en una celda $3 \times 3 \times 7$, pero debido a cuestiones de tiempo y memoria requerida se optó por pasar a una celda $2 \times 2 \times 7$. Durante esos primeros cálculos, si bien no se encontraban completamente relajados, se observó la misma tendencia en energía para las vacancias en las primeras capas (es decir, la primera capa como la más favorable y la segunda como la menos), pero sin verse la rotación de octaedros a largo alcance cuando las vacancias se encontraban en capas de TiO_2 (se observó una rotación local únicamente), por lo que los resultados de energía de formación pueden ser considerados al menos cualitativamente para determinar sitios preferenciales y comparar diferentes capas.

3.2.2. Diagrama de Bandas

Una vez obtenido el *slab* relajado se pasó a obtener los diagramas de bandas correspondientes a estas cinco configuraciones de vacancias, más una adicional para el sistema sin vacancias para permitir distinguir entre los efectos producto de la superficie sin defectos adicionales, de aquellos que se originan en las vacancias de oxígeno (también se incluyó en diagrama de bandas para el STO *bulk* para identificar efectos de la superficie). El camino realizado para estos diagramas fue M- Γ -X dado que son direcciones en el plano xy, por lo que pueden ser obtenidas experimentalmente mediante ARPES, permitiendo luego comparar los resultados obtenidos mediante esta técnica. Antes de mostrar los diagramas finales, se va a demostrar la necesidad de realizar *band unfolding* comparando un diagrama obtenido para un *slab* antes y después de este proceso. Como se puede ver en la **Figura 3.2**, la interpretación de resultados y comparación con los diagramas de *bulk* se hace complicada si uno trabaja con el primer tipo de diagramas debido a la cantidad de bandas y a la disminución del espacio recíproco en el plano, lo cual hace que algunas bandas se espejen en los bordes de la ZB y sea más difícil comparar con el sistema *bulk*. Con estas consideraciones presentes es fácil justificar la utilización de este método.

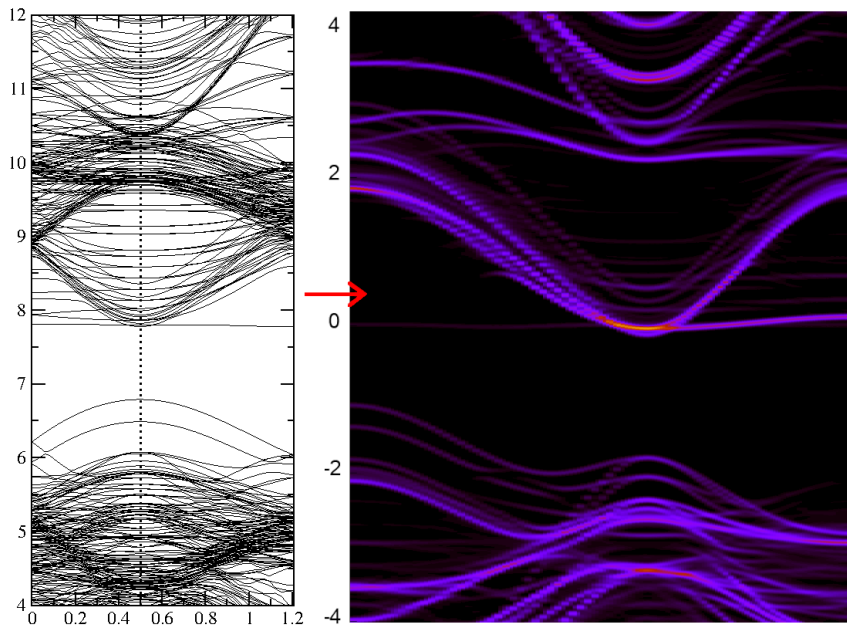


Figura 3.2: Diagrama de bandas para la supercelda (sin unfolding a la izquierda, con unfolding a la derecha) para la vacancia en la segunda capa.

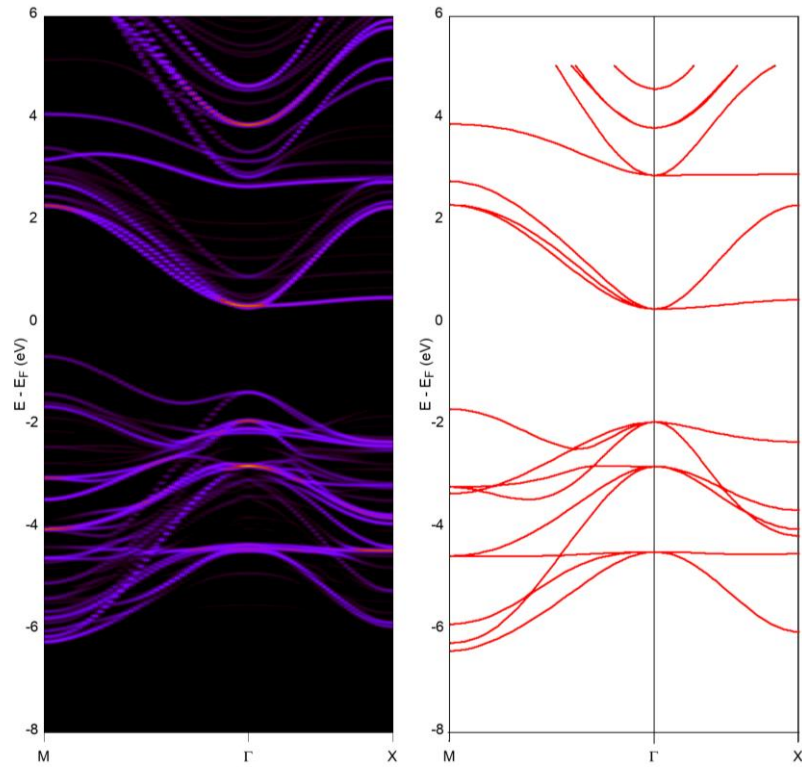


Figura 3.3: Diagramas de bandas para el STO *bulk* (derecha) y para el *slab* de superficie luego del *unfolding* (izquierda).

En la figura **Figura 3.3** lo primero que se puede observar, comparando *bulk* y superficie, es la aparición dos bandas degeneradas nuevas en lo que previamente era el *gap* de nuestro sistema, y cuya forma es similar a la de orbitales p del *bulk*. La razón para esto es que estas bandas se corresponden a orbitales p_x y p_y de oxígeno en ambas superficies de nuestro *slab* (por eso se tienen dos bandas degeneradas, una por superficie), las cuales probablemente fueron subidas en energía producto del *band bending* que se tiene en esta zona.

Si bien no podemos confirmar que la razón de su corrimiento se debe al *band bending* en la superficie, se puede demostrar que el origen de las bandas son estos orbitales mencionados previamente mediante el uso de la función de *post-processing* del QE (pp.x), la cual permite obtener los orbitales que aportan a una banda en determinado punto $\mathbf{k}$ (de la supercelda), y con el archivo de salida después puede ser visualizado en XCrySDen, **Figura 3.4**. Dado que este corrimiento de energía está siendo atribuido a un doblamiento de las bandas, también se espera que esto se vea para orbitales d de los Ti presentes en estas capas del *slab*. Esto puede verse también en la figura, pero es menos obvio, dado que estas bandas se encuentran en una zona poblada con otras bandas que dificultan la interpretación **Figura 3.5** (no se pudo obtener los orbitales para este caso ya que resulta más complicado determinar la banda exacta debido a la mayor cantidad de bandas en el entorno de estas).

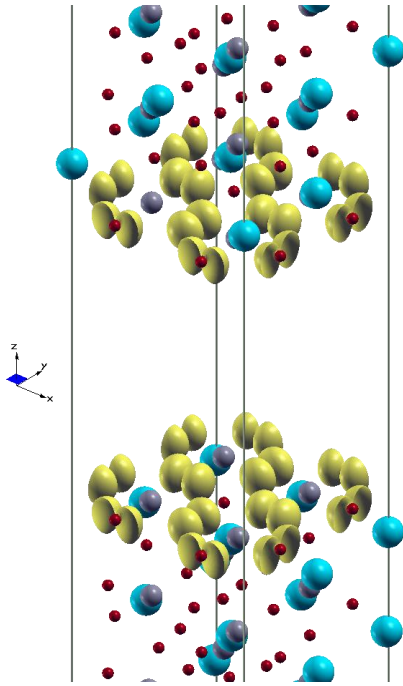


Figura 3.4: Densidad de carga correspondiente a las bandas degeneradas en el gap. Se puede observar estas están constituidas por orbitales p_x y p_y de los oxígenos en la superficie, y que el tipo de orbital está dado de manera tal que el lóbulo de estos no se encuentre en la dirección de los Ti vecinos.

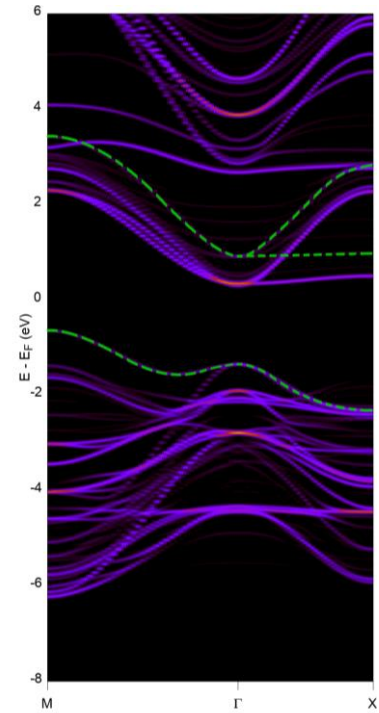


Figura 3.5: Diagrama de bandas para *slab* sin vacancias donde se muestran las bandas correspondientes a los O en la superficie y a orbitales t_{2g} para Ti en esta misma zona.

Este efecto atribuido al *band bending* puede ser también observado en los sistemas con vacancias (**Figura 3.6**), pero en estos el efecto se ve distorsionado, ya que las bandas en el *gap* dejan de ser degeneradas y en vez de una única banda se ven dos (una para cada superficie). En estos casos se observa una banda de mayor energía, la cual se corresponde a los orbitales de oxígeno provenientes de la superficie sin vacancias, ya que se mantiene aproximadamente en la misma posición y sin ser afectada de manera apreciable por este defecto, posiblemente debido a la gran distancia entre la vacancia y la superficie donde se encuentran los oxígenos. Esto no es así para la otra superficie, por lo que aparece otra banda de menor energía (pero misma forma), la cual está constituida por el mismo tipo de orbitales, pero estos se encuentran en los O de la superficie cercana a la vacancia. Esto puede ser explicado fácilmente si se acepta el modelo del campo eléctrico producido por la vacancia, el cual genera un potencial que disminuye la energía de las bandas de las capas cercanas (entre las cuales se puede encontrar la superficie por ejemplo, llevando a la pérdida de degeneración observada). Esta separación energética de las bandas de oxígeno de las diferentes superficies depende no solo de la existencia de las vacancias de oxígeno, sino que también de la posición de estas, ya que mientras más lejos se encuentren estos defectos de la superficie la separación que se observa es cada vez menor (lo cual es razonable ya que el efecto del campo eléctrico se ve disminuido por la distancia entre la superficie y la vacancia). Vale aclarar que esto último

es válido para todas las posiciones, salvo para la segunda, donde la separación entre bandas es mucho menor a la esperada si se observan los resultados obtenidos para la primera y tercer capa. Respecto a la segunda capa, como fue mencionado en la sección anterior, se puede observar una banda plana cercana al nivel de Fermi, la cual se atribuye a orbitales d_{z^2} dado que la dispersión en el plano es prácticamente nula (esto puede ser observado mejor en la **Figura 3.7**).

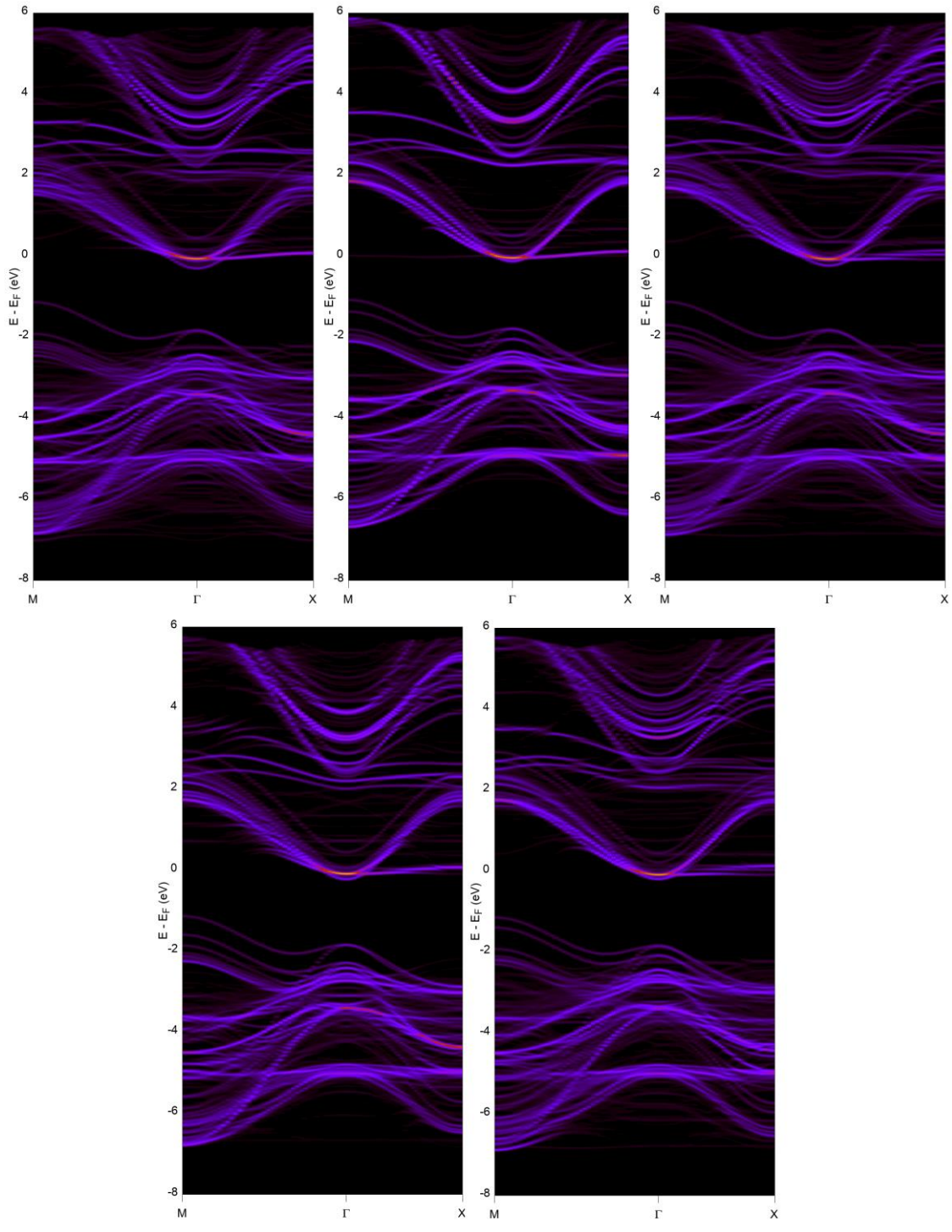


Figura 3.6: Diagramas de bandas para diferentes configuraciones de vacancias, de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo la vacancia se encuentra en capas cada vez más alejadas de la superficie.

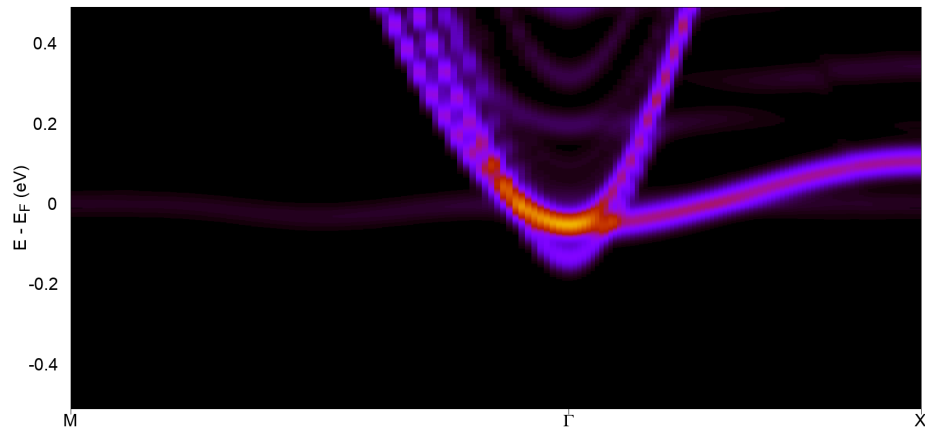


Figura 3.7: Detalle de bandas cercanas al nivel de Fermi para la vacancia en el segundo sitio, donde es posible observar la banda atribuida a orbitales d_{z^2}

Este doblamiento de bandas producto de las vacancias no es suficiente como para hacer que bandas correspondientes a orbitales d en la superficie se encuentren por debajo de la energía de Fermi para el sistema (o al menos no es suficiente para hacer que sean las primeras bandas de conducción), de hecho, analizando el origen de las bandas de conducción de menor energía (de la misma forma en la que se hizo antes para las bandas de oxígeno), estas se corresponden en todos los casos a orbitales d_{xy} que se encuentran en niveles subsuperficiales (**Figura 3.8**). Es decir, si bien el campo eléctrico permite disminuir la energía de las bandas, este no es suficiente como para hacer que la primera banda de conducción corresponda a la capa superficial, pero permite romper la degeneración en gamma para orbitales d provenientes de las diferentes capas, los cuales a su vez son ocupados por los electrones donados al formarse la vacancia.

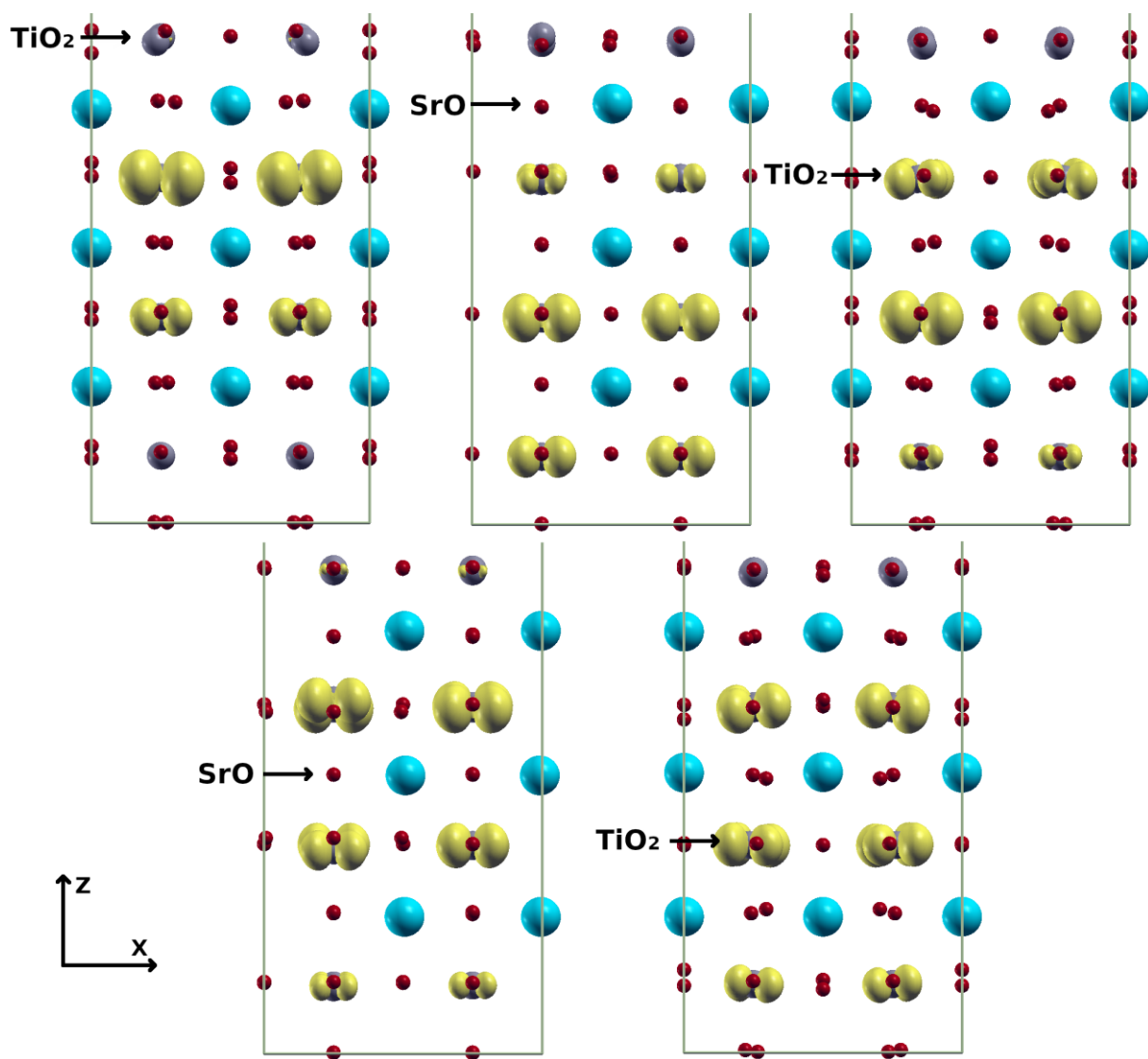


Figura 3.8: Densidad de carga correspondiente a la primera banda de conducción para los sistemas con vacancias en diferentes capas (indicadas el tipo y posición en cada diagrama).

En las figuras anteriores es posible observar otros efectos adicionales, como que en el caso donde se tiene a la vacancia en el segundo sitio los orbitales que contribuyen a esta primera banda de conducción se corresponden a capas que se encuentran mucho más abajo que en los otros casos. Es posible que la causa de esto esté asociada a la repulsión coulombiana entre orbitales proveniente de capas más cercanas y el orbital d_{z^2} del Ti en la superficie, resultando en una mayor energía para los orbitales de las capas próximas. También, observando los resultados para las vacancias en el tercer y quinto sitio (que se corresponden a capas de TiO_2), podemos ver como los orbitales de las capas donde se encuentra el defecto los orbitales d son de menor tamaño, lo que se corresponde a una menor contribución de estos a la banda de conducción (posiblemente debido a que el defecto dificulta la movilidad de electrones porque puede actuar como trampa para estos, u algún otro motivo similar). Por último, se observa que cuando la vacancia se encuentra en la superficie se observa la menor

extensión (en términos de profundidad) de este estado conductor y que, al igual que en los casos anteriores, la superficie no se encuentra aportando a esta banda. Una consecuencia de la falta de participación de orbitales de la primera capa en esta banda es que la conductividad (y movilidad de electrones) no va a verse tan afectada por el mismo defecto que está llevando a la aparición de este estado, ni a otras modificaciones que puedan ocurrir en esta (tal como, por ejemplo, una reconstrucción atómica, adsorción, etc).

Para facilitar la visualización de la zona de interés y poder hacer una comparación más sencilla entre las bandas de conducción obtenidas y aquellas que se encuentran experimentalmente al realizar ARPES, se hizo un aumento a la zona de interés (graficando únicamente la zona que se encuentra 0,40 eV por debajo del nivel de Fermi y solamente los puntos k más cercanos a Γ), y a su vez se pasó a una gama de colores similar a la encontrada en las publicaciones de referencia.

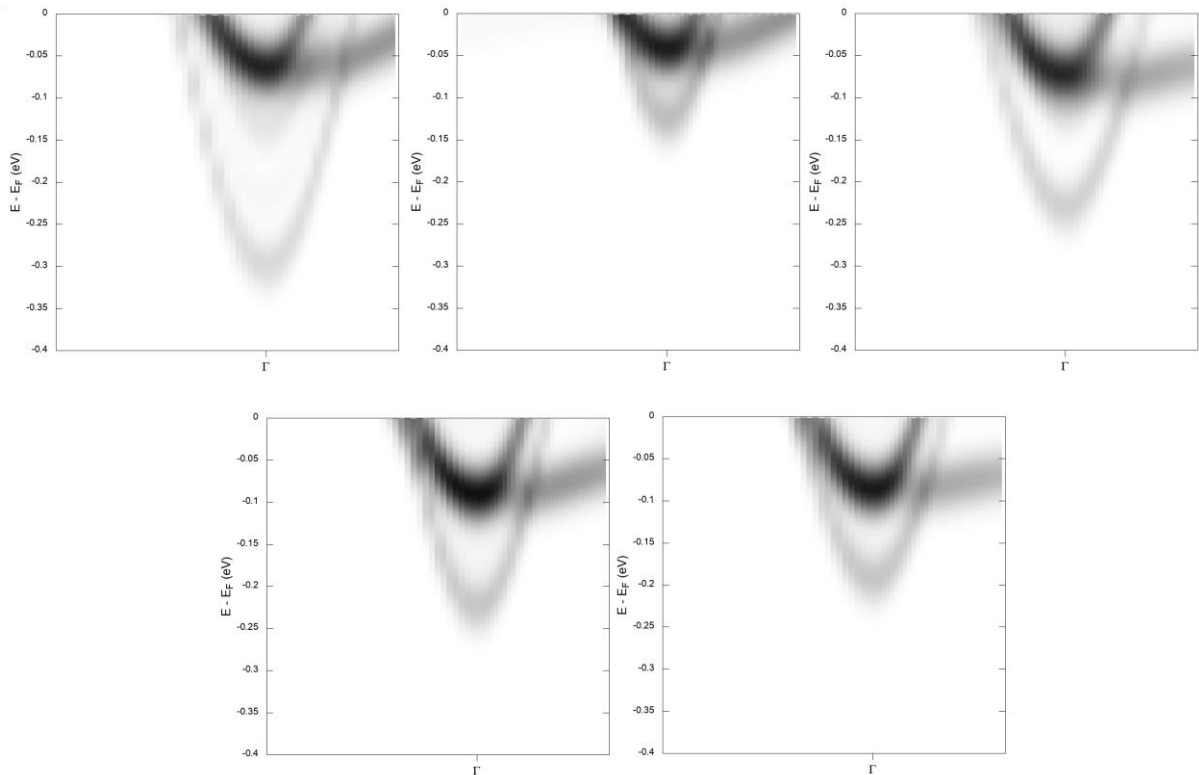


Figura 3.9: Diagramas de bandas donde se resalta la zona de interés por debajo de la energía de Fermi para los diferentes sistemas (manteniendo el orden utilizado en la **Figura 3.8**).

En estos diagramas se pueden realizar varias observaciones. Primero se destacan dos tipos de bandas, unas de mayor intensidad y otras de menor. Las primeras se corresponden a bandas atribuidas al *bulk*, degeneradas en energía dado que no se ven modificadas por el campo eléctrico producto del defecto (por eso se ven más oscuras, debido a que corresponde a

una superposición de mayor cantidad de estados), mientras que las segundas son las bandas afectadas (la de menor energía se corresponden a los orbitales mostrados en la **Figura 3.8**).

Segundo, se puede notar como, salvo por la vacancia en el segundo sitio donde no se sigue esta tendencia y se ve un cambio abrupto, la primera banda de conducción sube en energía al alejar el defecto de la superficie, la posición de estas bandas respecto a la energía de Fermi se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4: Posición de la primera banda de conducción para vacancia en diferentes capas respecto a la energía de Fermi y a las bandas del *bulk*.

Número de Capa	Posición, E_F-E (eV)	Posición, $E_{\text{bulk}}-E$ (eV)
1	0,30	0,23
2	0,12	0,08
3	0,23	0,16
4	0,22	0,14
5	0,19	0,10

Como en todos los casos el dopaje del sistema es el mismo (en todos se tiene una vacancia de oxígeno como única fuente de electrones), la diferencia en la profundidad de esta banda se puede atribuir a que en los sistemas con la vacancia más profunda la separación entre los niveles nuevos y los del *bulk* es menor (como puede observarse en la tabla anterior) y por lo tanto va a existir un mayor aporte de estos segundos a la hora de llenar estados. La menor separación entre las diferentes bandas a su vez puede deberse a que las bandas de menor energía son producto de una interacción entre el defecto y la superficie, al encontrarse más lejos esta se ve reducida y el corrimiento es menor.

La menor profundidad de las bandas de conducción para la configuración donde la vacancia se encuentra en la segunda capa se puede atribuir a la existencia de una banda plana en el nivel de Fermi para este sistema (como se mostró en la **Figura 3.7**, y también en la **Figura 3.9**, pero con una menor intensidad en este segundo caso, debido al bajo contraste entre los colores del fondo y de la propia banda). Debido a su dispersión y a su baja posición en energía producto de la modificación del entorno de este átomo por el defecto, esta banda va a aportar una gran cantidad de estados en la densidad de estados (ya que una banda con menor dispersión provee, a una dada energía, una mayor cantidad de sitios para electrones que una banda liviana), haciendo que el nivel de Fermi se encuentre a valores de energía menores y que la cantidad de estados ocupados de las bandas livianas disminuya.

Por último se destaca que las bandas halladas se asemejan a aquellas halladas experimentalmente mediante ARPES ([19], **Figura 3.10**), donde las principales dos diferencias residen en que la energía a la que se encuentra por debajo de E_F la primera banda en nuestro caso es levemente mayor (cosa que puede ser atribuida a que el valor de dopaje efectivo en nuestro sistema es de $1,2 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$, el cual es mucho mayor que aquellos que son posibles de obtener experimentalmente) y que se ve una separación entre bandas pesadas y livianas en Γ (lo cual, si bien no se intentó confirmar, puede estar asociado a, por ejemplo, la interacción spin-orbita que rompe con la degeneración entre estas bandas).

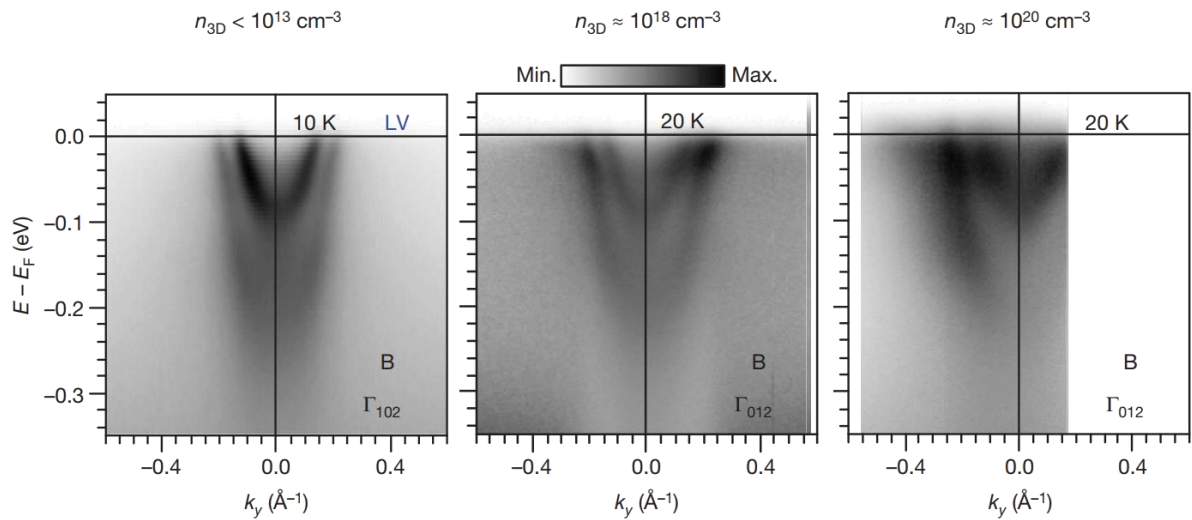


Figura 3.10: Resultados experimentales obtenidos mediante ARPES para el 2DEG encontrado en la superficie de SrTiO_3 . [19]

3.2.3. Slab Simétrico

Los resultados obtenidos anteriormente fueron para un *slab* asimétrico, es decir, con la vacancia en una sola de sus superficies. Se estudió también los efectos de un *slab* simétrico, en donde si una de las caras del *slab* tiene una vacancia en, por ejemplo, la tercera capa, se introduce también una vacancia en el mismo sitio de la tercera capa de la otra cara. Esto fue realizado para ver las diferencias que surgen entre estos dos sistemas, ya que si bien los valores obtenidos para relajaciones pueden ser válidos para el sistema anterior, tal vez los diagramas de bandas pueden llegar a estar siendo alterados por la existencia de efectos asociados a la falta de simetría de nuestro *slab* (como la aparición de dipolos que distorsionen las bandas).

Para estudiar esto entonces se obtuvieron tanto energías de formación de vacancias como las bandas (no hubo tiempo para realizar NEB para este sistema debido a que este tipo de cálculo lleva mucho tiempo), y también se notó la posición de la banda superficial de

oxígeno para el caso simétrico y asimétrico, comparando así el *band bending* y como este se ve afectado por la simetría.

Observando primero las energías de formación de vacancias llegamos a los resultados de la siguiente tabla:

Tabla 5: Tabla donde se muestra la energía de formación de vacancias en función de la capa donde se encuentra esta.

Número de Capa	Tipo de Capa	E_{form} (eV)
1	TiO ₂	4,64
2	SrO	5,70
3	TiO ₂	5,37
4	SrO	5,54
5	TiO ₂	5,37

En este caso la energía de formación fue calculada según:

$$E_{form} = \frac{E_{vac} + E(O_2) - E_0}{2} \quad (19)$$

Considerando los resultados obtenidos, se puede ver que, si bien las energías de formación no son las mismas que en el caso anterior, en general las tendencias encontradas para el caso asimétrico se mantienen, es decir, la superficie como sitio preferencial, la segunda capa como el menos favorable y una menor energía en general para sitios de TiO₂ frente a SrO. Se remarca que acá si se ve una diferencia mayor para los sitios 4 y 5 (de 0,17 eV frente a los 0,08 eV de antes) y que la energía de formación de vacancias para los sitios 3 y 5 es igual, por lo que quizá no se pueda descartar que parte de esto tenga que ver con la rotación de octaedros previamente mencionada (o alguna interacción entre los defectos producto de la celda simétrica como será discutido luego).

Los diagramas de bandas (**Figura 3.11**) para el *slab* simétrico son similares a los obtenidos para el caso anterior (**Figura 3.6**), pero con dos diferencias principales:

- Se ve una única banda degenerada en el gap en vez de dos, ya que ahora ambas superficies presentan una misma distancia superficie-vacancia.
- El nivel de Fermi se encuentra a mayores valores de energía, dado que se tiene una mayor cantidad de electrones donados porque se tienen dos vacancias en vez de una, se

pasa de una cantidad de portadores de $1,2 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$ en el caso asimétrico a $2,4 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$ en el simétrico.

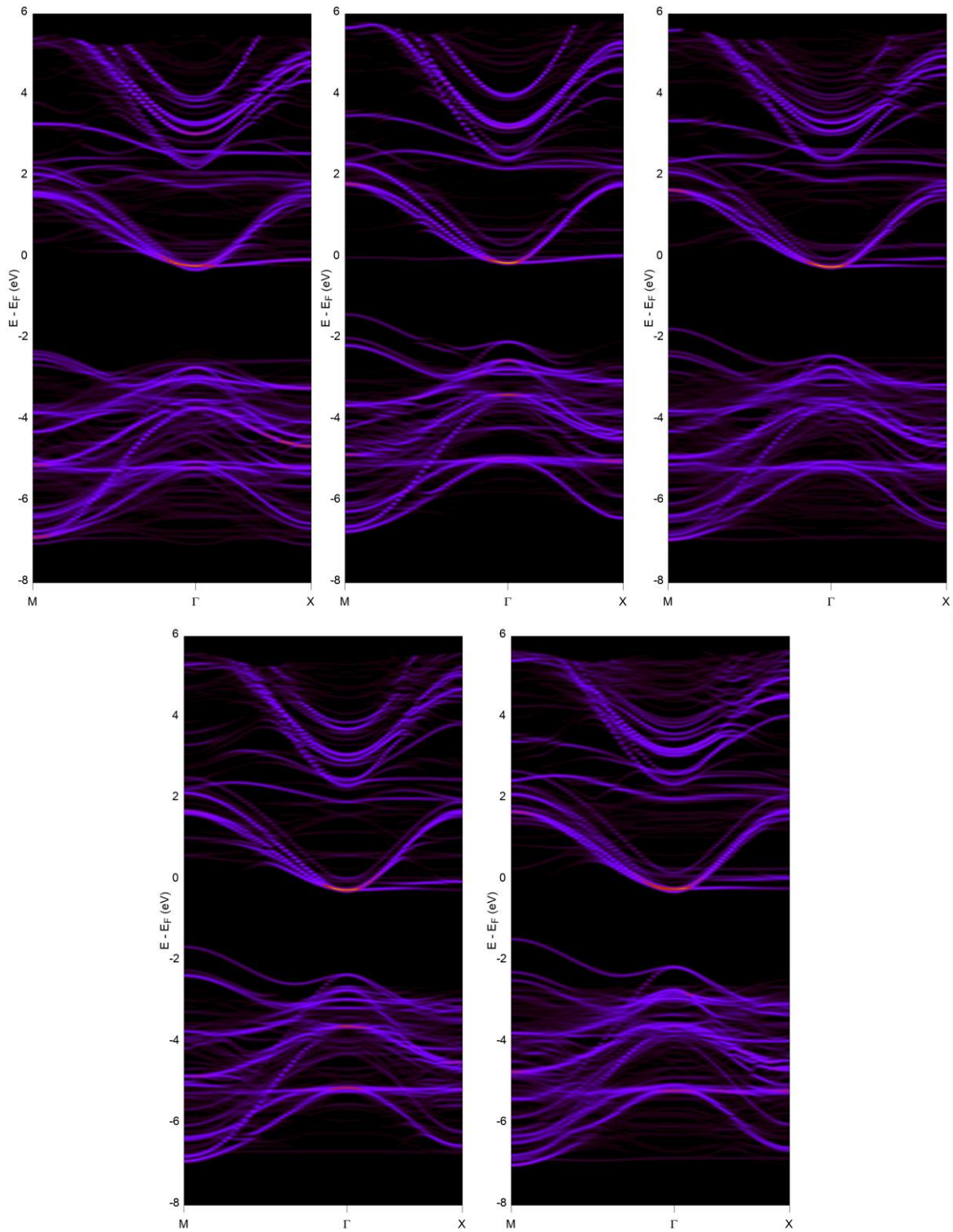


Figura 3.11: Diagramas de bandas para diferentes configuraciones de vacancias para un *slab* simétrico. El orden utilizado es el mismo que se indica en la **Figura 3.8**.

Las diferencias de energía entre el mínimo de la banda de conducción (en Γ) y el máximo de la banda correspondiente a los orbitales p_x y p_y del oxígeno en la superficie

cercana al defecto (en M) (**Figura 3.12**) se muestran en la siguiente tabla, incluyendo además los valores para los *slabs* asimétricos y para el sistema sin vacancias.

Tabla 6: Tabla donde se muestran las energías entre el mínimo de conducción y máximo de banda de oxígeno superficial cercana al defecto, y valor de esta energía para el *slab* sin defectos.

Simétrico		Asimétrico	
Posición de Vacancias	Energía (eV)	Posición de Vacancia	Energía (eV)
1	1,99	1	1,62
2	1,25	2	1,25
3	1,51	3	1,48
4	1,38	4	1,38
5	1,17	5	1,20
Energía Sin Vacancias (eV)		0,94	

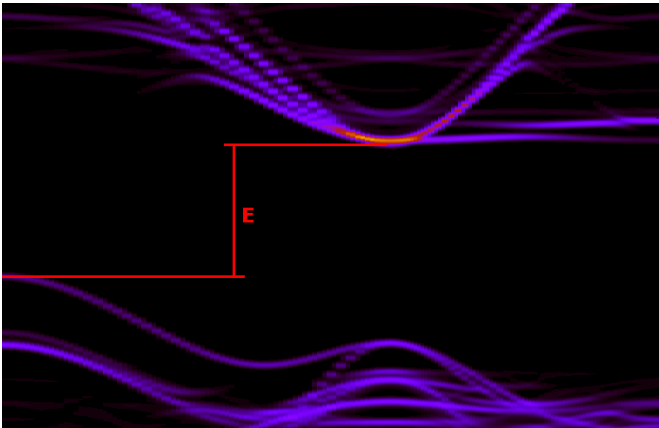


Figura 3.12: Ejemplo de cómo obtener los valores de energía mencionados en la **Tabla 6**.

Lo primero que se puede ver es como la energía de *gap* disminuye al alejar la vacancia de la superficie, y que los valores tienden al obtenido para el sistema sin vacancias. También es posible observar que para las capas de SrO las distancias estas se mantienen igual en ambos sistemas (simétrico y asimétrico), mientras que para los las de TiO₂ se ven modificaciones pequeñas (para las capas 3 y 5) o significativas (para la primera capa). Vale mencionar que para el caso asimétrico con la vacancia en la superficie, es posible que el valor tomado como máximo de banda de oxígeno no se corresponda exactamente a esta banda en particular, ya que este estado se encuentra mezclado con otras bandas y se hace difícil distinguirlo, aún así se puede ver que el *gap* para el sistema simétrico es mucho mayor que el encontrado para el asimétrico, y que este es 1,05 eV mayor que para el sistema sin vacancias (incluso mayor que

la energía de *gap* del sistema *bulk* donde el *gap* utilizando este pseudopotencial fue de 1,84 eV).

Por último se graficaron las bandas al igual que en la **Figura 3.9** pero con los *slabs* simétricos:

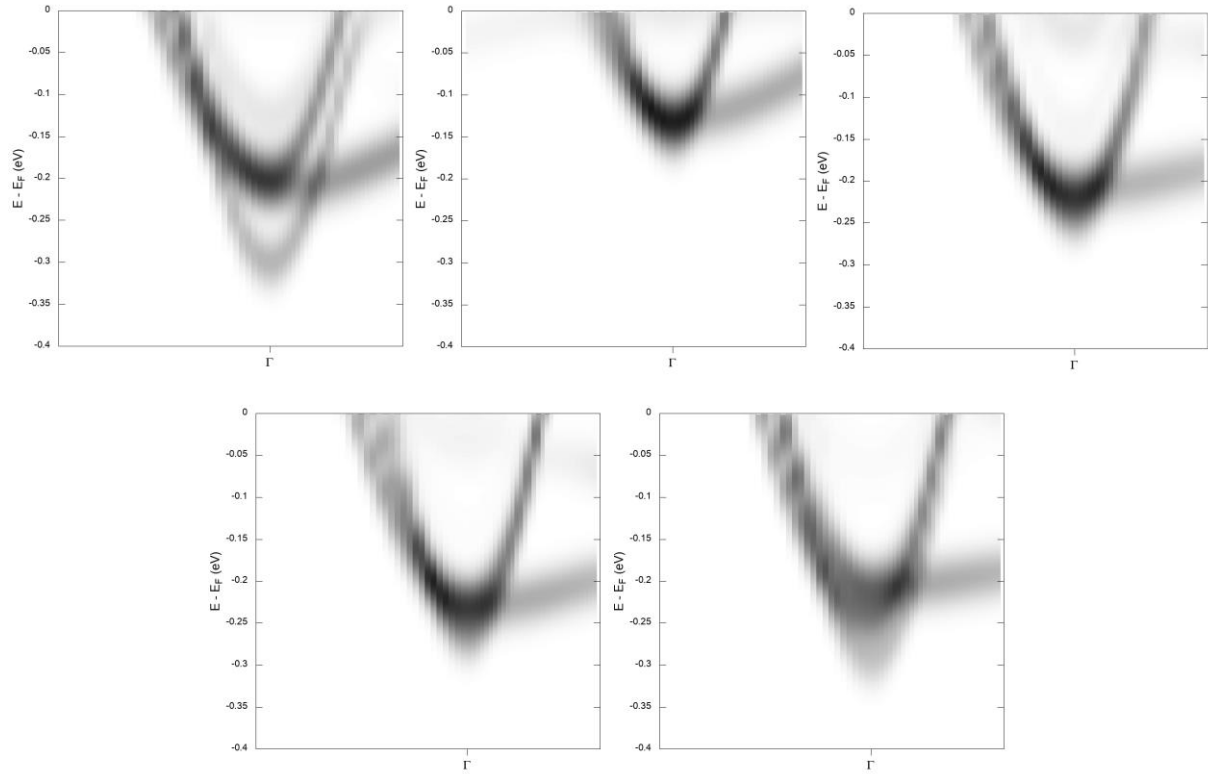


Figura 3.13: Diagramas de bandas donde se resalta la zona de interés por debajo de la energía de Fermi para los diferentes sistemas (manteniendo el orden utilizado en la **Figura 3.8**).

En estos sistemas se puede ver que ahora las bandas que previamente fueron atribuidas al *bulk* se encuentran en energías menores (respecto a la energía de Fermi) y no puede observarse a simple vista la pérdida de degeneración como ocurría antes, salvo en el primer y último caso, donde se ven unas bandas adicionales que se encuentran levemente por debajo de estas. Dada la cantidad de orbitales de distintas capas que aportan a la primera banda de conducción encontrado previamente para el caso asimétrico (como se vio en la **Figura 3.8**), se puede pensar que la degeneración de bandas en este *slab* se atribuya al hecho que la separación entre defectos no es suficiente como para que se puedan considerar los efectos de las vacancias de manera independiente, sino que, posiblemente, los campos eléctricos productos de estos se sumen y su alcance afecte a todas las capas, obteniendo así un desplazamiento general de las posiciones de las bandas.

Al igual que antes se muestra en la **Tabla 7** las posiciones de las bandas de menor energía respecto a la E_F y a las bandas del *bulk*. Se puede ver que la banda de menor energía

en el primer caso se ve disminuida por la misma cantidad de energía por debajo del nivel de Fermi que en el caso asimétrico (0,3 eV en ambos casos). Este mismo corrimiento para los dos casos, aún cuando el dopaje en este sistema es mucho mayor que en el anterior, se puede explicar por la cantidad de bandas degeneradas atribuidas al *bulk* que fueron corridas a valores de energía menores que los vistos en el caso anterior, aportando una gran cantidad de estados a la densidad de estados y así evitando que el valor de la energía de Fermi necesite subir. Se puede notar en estos resultados que se deja de ver la relación entre la profundidad de la primera banda y la posición de la vacancia (como se vio antes en la **Tabla 4**), sino que esta parece iniciar siendo máxima, luego disminuye y pasa a crecer nuevamente, lo que posiblemente también se deba a una interacción entre las vacancias en las últimas dos configuraciones (luego en la **Figura 3.14** y la discusión de esta se muestra evidencia que apoya esta teoría).

Tabla 7: Posición de la primera banda de conducción para vacancia en diferentes capas respecto a la energía de Fermi y a las bandas del *bulk*.

Número de Capa	Posición, $E_F - E$ (eV)	Posición, $E_{\text{bulk}} - E$ (eV)
1	0,30	0,12
2	0,15	0,01
3	0,23	0,01
4	0,26	0,03
5	0,29	0,06

A diferencia de antes donde se graficaron los orbitales que aportan a la primera banda, ahora se hizo esto para las primeras dos bandas, ya que dada la simetría del sistema se espera ver bandas degeneradas (**Figura 3.14**).

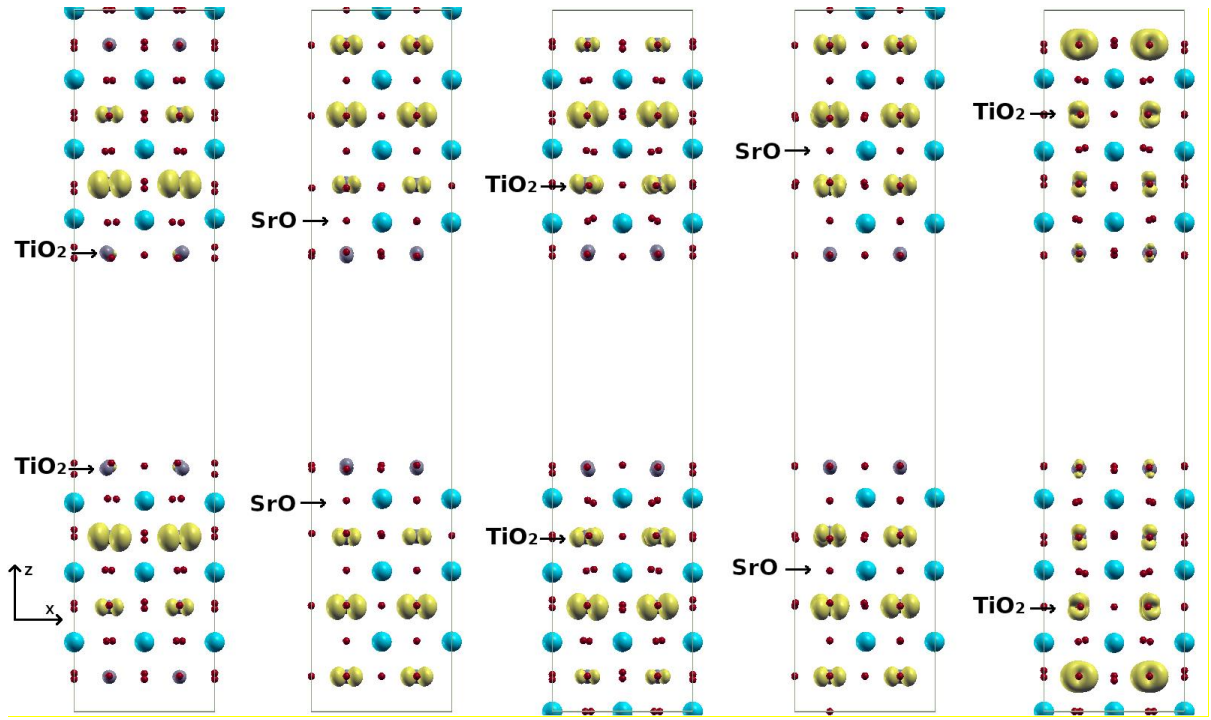


Figura 3.14: Densidad de carga correspondiente a las primeras dos bandas de conducción para los *slabs* simétricos con vacancias en diferentes capas (indicadas el tipo y posición en cada diagrama).

Se puede observar que los orbitales correspondientes a las primeras cuatro configuraciones son similares a los encontrados para los *slabs* asimétricos (**Figura 3.8**), mientras que en la última se ve que la primera banda en Γ está asociada principalmente a orbitales d_{yz} de los Ti de todas las capas, en vez de orbitales d_{xy} en Ti algunas capas (pero nunca de aquellos de la superficie). Podemos ver que los casos que muestran únicamente bandas degeneradas (2, 3 y 4) presentan orbitales del segundo tipo en todas las capas menos la superficie, mostrando por lo tanto que el alcance del efecto de la vacancia abarca todo el *slab* y posiblemente no sea válido considerarlos como defectos completamente independientes. Dentro de los primeros cuatro sistemas, el único que presenta una diferencia apreciable con el caso asimétrico es el cuarto, donde se puede ver que ahora la quinta capa es la que presenta mayor aporte a la banda de conducción, mientras que en el caso anterior (asimétrico) la capa de mayor importancia era la tercera. También se puede observar como la séptima capa tiene un mayor aporte que antes, posiblemente debido a que la cercanía entre los defectos en este estado lleva a que los campos eléctricos producidos por cada uno se sumen y disminuyan la energía de los orbitales de estas capas lejanas, las cuales antes veían un único campo de baja intensidad.

No se va a intentar explicar por qué las vacancias en las quintas capas llevan a tener bandas d_{zy} a menor energía que el *bulk*, pero probablemente esto ya no tenga que ver con un efecto proveniente de la superficie (ya que las capas que están aportando a esta banda son

diferentes a los que estábamos viendo previamente, donde los Ti de la superficie no jugaban ningún rol), sino al hecho de que se tienen los defectos muy cercanos en esta posición y puede que existe una alta interacción entre estos (ya notamos que esta se veía para el cuarto caso, por lo que acá será aún mayor) y esto lleve a la pérdida de degeneración de estos orbitales. A su vez, el hecho de que el tipo de orbital sea d_{zy} probablemente esté relacionado con la posición de la vacancia respecto a los Ti más cercanos, ya que se encuentra en dirección y de estos.

De todo esto se puede concluir que, si bien las vacancias en las superficies rompen la degeneración de energía en gamma (dado que se vio este efecto tanto en sistemas asimétricos y simétricos), generando una banda de menor energía allí conformada por orbitales d_{xy} en las primeras capas, no se puede confirmar que este efecto también ocurra para las vacancias en sitios subsuperficiales dado que la extensión de las capas modificadas por el efecto es tal que el tamaño de la supercelda utilizada para este estudio no resultó del tamaño suficiente. Posiblemente los resultados que se puedan obtener en celdas de mayor tamaño sean más similares a los obtenidos para las celdas asimétricas (**Figura 3.9**) (es decir que los defectos en la superficie de lugar a varias bandas no degeneradas en diferentes posiciones por debajo de los estados *bulk*), pero descartando posibles efectos originados en la asimetría del *slab*. Otra posibilidad es que las vacancias en las diferentes capas formen cada una una única banda degenerada, pero a diferentes valores de energía por debajo del nivel de Fermi, y que la distribución aleatoria de vacancias en un material real sea la responsable de las múltiples bandas que son observadas experimentalmente.

3.2.4. NEB

Debido a los tiempos necesarios para realizar cálculos de NEB con una convergencia aceptable (que fue tomada como 0,05 eV/Å) se optó por utilizar para estos una menor malla en el espacio recíproco que la que fue usada durante los cálculos de relajación, pasando de una 4x4x1 a otra de 2x2x1, y a valores de *ecutwfc* menores (de 80 Ry se pasó a 70 Ry) por lo que no se puede asegurar que los valores obtenidos para energías sean del todo correctos (aún así se pueden considerar a estos resultados de manera cualitativa al menos). Si bien se podría haber tomado un muestreo únicamente en Γ (es decir, 1x1x1) para hacer que el proceso sea aún más rápido, a la hora de realizar pruebas de este programa en superceldas de tamaño 2x2x2 de SrTiO₃ se encontró que este mallado llevaba a que en vez de barreras energéticas para la migración de vacancias se tenga que el estado más estable para los oxígenos sea a mitad de camino y no en sitios de la red, cosa que no pasaba al pasar a un mallado 2x2x2, por

lo que se determinó que este primer mallado posiblemente no sea suficiente como para obtener resultados aceptables. De todas formas, como se va a poder observar, si bien los muestreos y las energías de corte son menores que en los casos anteriores donde se realizaron las relajaciones y diagramas de bandas, se puede tomar que al menos se tiene una precisión de 0,1 eV para estos, como se puede ver en la **Tabla 8** donde se compara las energías relativas entre las diferentes configuraciones con las vacancias en las diferentes capas (aún así se decidió mostrar los resultados de energías con una precisión de dos dígitos para resaltar más las diferencias entre los diferentes sitios). Por último, es necesario aclarar que estos cálculos fueron realizados para sistemas asimétricos, ya que fueron los trabajados inicialmente y los tiempos necesarios para finalizar estos cálculos no fueron suficientes como para rehacerlos en sistemas simétricos.

Tabla 8: Energías de las diferentes configuraciones relativas al primer sitio obtenido durante las relajaciones del sistema asimétrico y durante NEB.

Número de Capa	$E_{\text{Relajaciones}}$ (eV)	E_{NEB} (eV)
1	0,00	0,00
2	1,23	1,38
3	0,74	0,80
4	0,92	1,00
5	0,84	0,97

Los gráficos de energía en función de coordenada de reacción para la migración completa de la vacancia, es decir, pasando desde la superficie hasta la quinta capa, se muestran en la **Figura 3.15**.

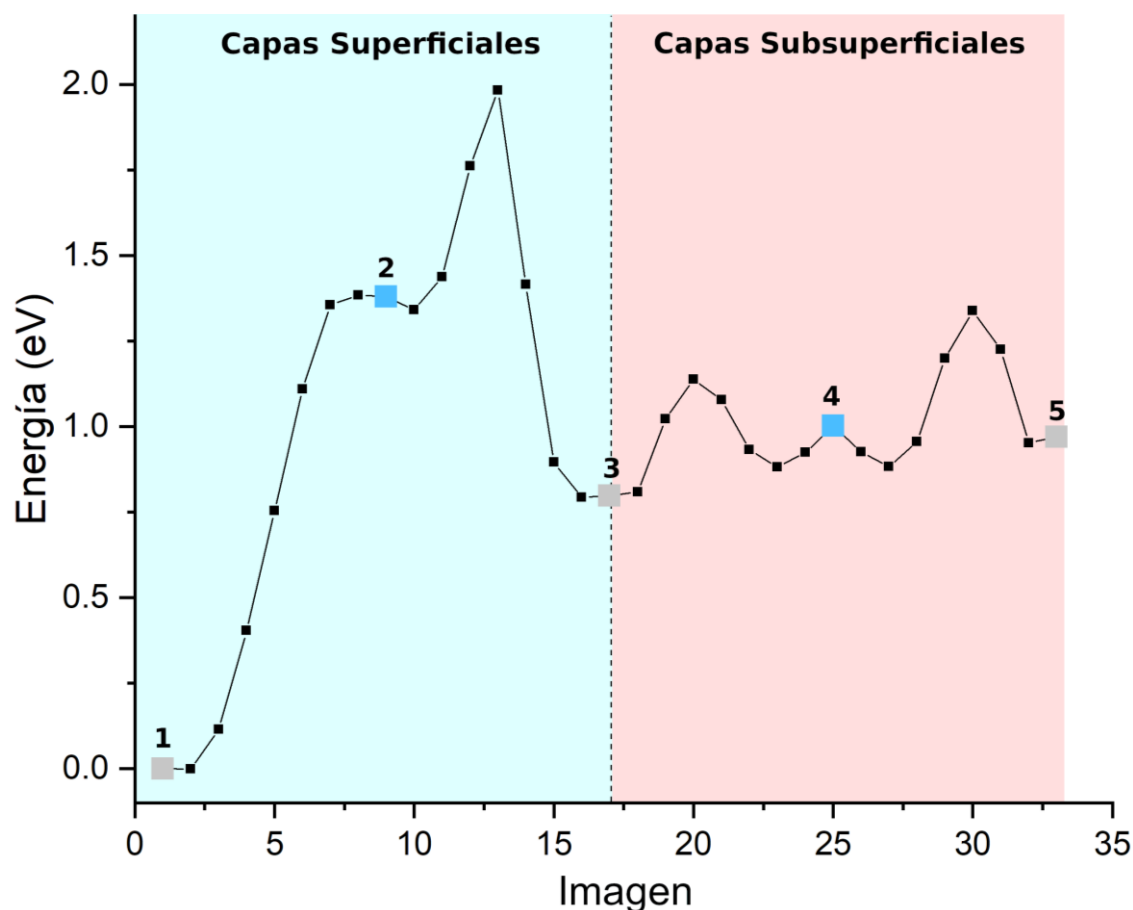


Figura 3.15: Resultados de NEB donde se incluyeron los diferentes recorridos en un único camino completo, de izquierda a derecha la vacancia pasa de la superficie hacia el *bulk* (y los valores de energía son relativos a la situación donde se tiene la vacancia en la superficie). En cuadrados grises se marcan los sitios correspondientes a capas de TiO_2 y en azul aquellos de SrO , los negros corresponden a imágenes intermedias. Se incluye también una referencia de las dos diferentes zonas que se referencian en el texto.

Se puede ver que muchos de los resultados observados al obtener las energías de formación se ven reflejados en estos (sitios preferenciales, etc), pero sumado a la que ahora es posible obtener las barreras de migración (las cuales se muestran en la **Tabla 9**).

Tabla 9: Energías de migración para los diferentes saltos de vacancia, el recorrido indica las diferentes posiciones de las vacancias y la dirección de este salto.

Recorrido	Energía de Migración (eV)
1 → 2	1,38
1 ← 2	0,00
2 → 3	0,60
2 ← 3	1,19
3 → 4	0,34
3 ← 4	0,14
4 → 5	0,34
4 ← 5	0,37

Lo primero que se puede notar es que la barrera de migración de los defectos desde la segunda capa a la primera es prácticamente nula (no llega a ser cero, pero al redondear esta queda como 0 eV), por lo que este sitio no solamente es poco favorable a la hora de formar vacancias, sino que también es muy inestable y probablemente sea el motivo por el cual experimentalmente no se observan bandas completamente planas cercanas al nivel de Fermi (que es lo que se esperaría si este fuese un sitio predominante).

Segundo, se puede observar una gran barrera energética entre los sitios 2 y 3, mucho mayor a las encontradas en los sitios siguientes. Considerando esto, uno puede llegar a separar al *slab* trabajado en dos zonas distintas: la capas superficiales (que incluye las primeras dos capas) y las capas subsuperficiales (que incluye al resto). Vale aclarar que una tercera zona correspondiente al *bulk* se podría ver si se trabajara con celdas de mayor tamaño y estas simulaciones de NEB fuesen llevadas a mayores profundidades, la principal característica de esta zona serían barreras simétricas y sitios de igual energía para SrO y TiO₂, de esta forma ya perdiendo completamente la influencia de la superficie.

Retomando, las vacancias que se tengan originalmente en alguna de estas dos zonas encontradas en el *slab* difícilmente vayan a poder pasar a la otra debido a las altas barreras energéticas necesarias para realizar esto, e incluso dentro de estas se puede ver que existen sitios más estables, como por ejemplo la primera capa dentro de la zona denominada ‘capas superficiales’. De esto se puede concluir que la formación y subsecuente estabilidad del gas de electrones como un sistema confinado en la superficie del material puede estar siendo beneficiada por estos resultados, ya las vacancias están siendo ‘capturadas’ en la superficie, lo que luego permitirá que se forme el 2DEG, ya que los electrones en las cercanías disminuirán su energía por el campo eléctrico y estos serán los responsables de la conductividad. Si bien esto es cierto, si se eleva la temperatura y permite la migración de vacancias hacia el *bulk* (llevando a una distribución más homogénea en todo el material), o si se expone al sistema a un ambiente rico de oxígeno que permite llenar las vacancias en la superficie, este 2DEG desaparecerá y se obtendrá un material levemente conductor (en el primer caso) o un aislante (en el segundo).

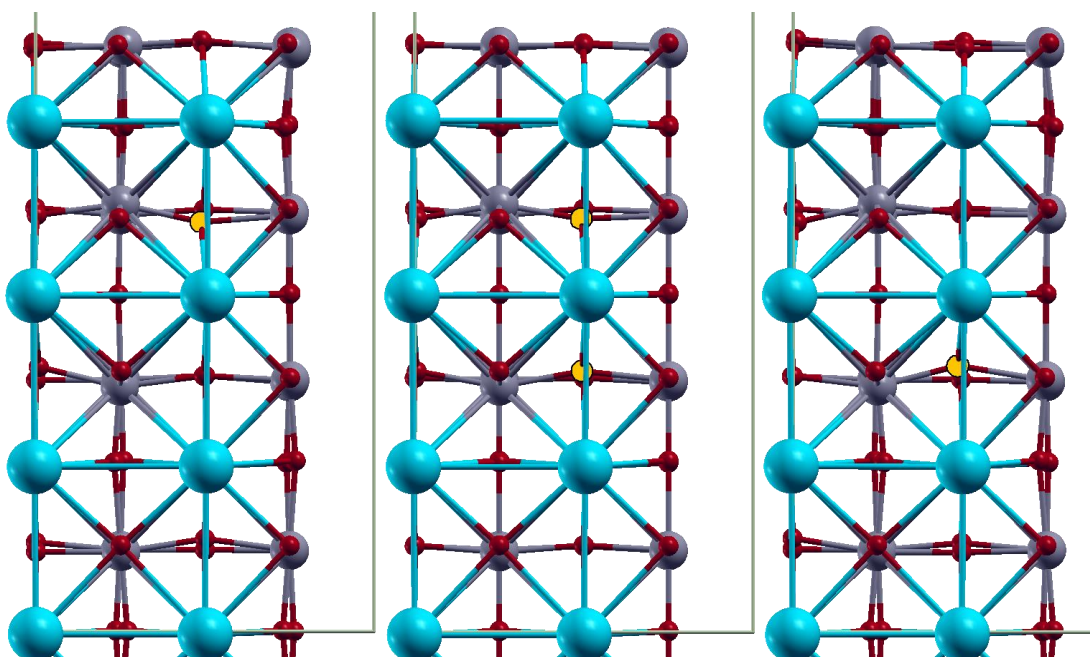


Figura 3.16: Configuraciones para los sistemas en, de izquierda a derecha, el punto de menor energía cercano a 4 en el camino 3-4, la imagen correspondiente a la vacancia en la cuarta capa, y el mínimo cercano a 4 en el camino 4-5.

Observando ahora las capas dentro de la categoría denominada ‘capas subsuperficiales’ (en específico, las imágenes que rodean al cuarto sitio) puede notarse que las imágenes donde los oxígenos y las vacancias se encuentran en sitios de la red no se corresponden a puntos de menor energía en el camino, sino que se corresponden a sitios inestables para las vacancias. Observando la **Figura 3.16**, donde se representan las configuraciones correspondientes al cuarto sitio y los dos mínimos cercanos se puede observar como el principal cambio entre estos estados es un desplazamiento de los otros oxígenos de la red, yendo hacia las posiciones esperables en un sistema donde se encuentran los octaedros TiO_6 rotados, sin mayor cambio en la posición de los átomos que se encuentran migrando, salvo un pequeño desplazamiento en z (el cual es mucho menor que el que ocurre entre las otras imágenes en ambos recorridos $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrO}$ y $\text{SrO} \rightarrow \text{TiO}_2$). La barrera energética que se encuentra entre estos tres estados es de 0,12 eV en ambas direcciones y, si bien existen otros efectos en juego durante esta transformación (como el movimiento de la vacancia), permite tener una idea del orden de magnitud aproximado para este cambio de fase (aunque, nuevamente, hay que considerar que no se trabajó con los mismos parámetros de convergencia que durante las relajaciones así que no se puede tomar a este como el valor definitivo para a esta transformación).

Vale aclarar también que este efecto, es decir, que los sitios de SrO no se correspondan al punto de menor energía local en el camino, no se nota únicamente en este cuarto sitio, sino que al encontrarse la vacancia en el segundo sitio se puede ver un efecto similar, aunque con una intensidad mucho menor que en esta posición (del orden de 0,4 eV

ahora), por lo que se puede concluir que ambos efectos están relacionados a una causa común: la inestabilidad de la configuración de octaedros no-rotados en nuestro sistema (lo cual fue previamente atribuido a la falta de capacidad de relajación en el plano xy para una supercelda $2 \times 2 \times 7$).

Por último, puede observarse que al adentrarse más en el *bulk* la vacancia, las barreras energéticas se hacen cada vez más simétricas, y los sitios de SrO y TiO₂ se van asemejando en energía (como fue observado cuando se calcularon las energías de formación de vacancias), cosas que son esperables si se considera que al alejarse de la superficie la capacidad de relajación en z disminuye, y todos los sitios en la red pasen a ser equivalentes, independientes de su posición. Como fue mencionado previamente, una vez llegado a esta situación se considera que la vacancia se encuentra en la tercera zona, el *bulk*.

3.3. Slabs Al y AlO₂

Como se mencionó en el capítulo anterior, lo primero que se determinó fueron las configuraciones más favorables para las capas superficiales de Al y AlO₂⁻. Las posibilidades consideradas fueron mostradas en el capítulo anterior (**Figura 2.2** y **Figura 2.3**) y serán denominadas Al-Sr/Ti/O, dependiendo sobre que átomo se encuentren los Al (lo mismo para el caso de AlO₂⁻). Las energías finales para los *slabs* relajados son las siguientes (para facilitar la comparación se representan las diferencias de energía entre los *slabs* y el correspondiente X-Sr, siendo X Al o AlO₂⁻):

Tabla 10: Energías para los *slabs* relajados con Al o AlO₂⁻ en las superficies, relativas a los valores obtenidos para los *slabs* X-Sr.

<i>Slab</i>	Energía, $E - E_{\text{Al-Sr}}$ (eV)	<i>Slab</i>	Energía, $E - E_{\text{AlO}_2\text{-Sr}}$ (eV)
Al - Sr	0	AlO ₂ ⁻ - Sr	0
Al - Ti	4,35	AlO ₂ ⁻ - Ti	0,68
Al - O	1,35	AlO ₂ ⁻ - O	350,24

A partir de los resultados de la **Tabla 10** se puede observar que, dado que la diferencia de energía es positiva en todos los casos, la energía para las configuraciones donde los Al se encuentran sobre los Sr son favorables tanto sin O como con, por lo que este es el tipo de *slab* que fue utilizado para el resto de los cálculos.

Si bien estas dos situaciones estudiadas no son representativas de un sistema real, ya que experimentalmente esta capa se obtiene generalmente mediante evaporación y lo más

posible es que el resultado de esto sea una estructura amorfa (cuya simulación es más complicada) y no estequiométrica (es decir, el óxido formado es del tipo AlO_x), el estudio de estas dos situaciones permite tener una idea cualitativa de las dos situaciones extremas que se pueden llegar a tener, pasando de una capa con una carga muy positiva (compuesta por átomos Al^{3+}) a una con carga negativa (AlO_2^-).

3.3.1. Energía de Formación de Vacancias

Al igual que para los *slabs* terminados en TiO_2 , fueron realizadas relajaciones para aquellos terminados en AlO_2^- y Al para estudiar la estabilidad de las vacancias en STO cuando se le agrega una capa de Al al sistema, y luego cuando este es expuesto a una atmósfera con oxígeno. Dado que los sistemas trabajados son simétricos en esta sección, se utilizó la ecuación (19) para calcular las energías de la **Tabla 11**.

Tabla 11: Energía de formación de vacancias para los *slabs* recubiertos con Al.

Sitio	E_{form} (eV)
Al-Sup	5,85
Al- TiO_2	5,48

Como se puede ver para estos sistemas recubiertos con Al, las energías en la superficie son menores que en la capa de TiO_2 , por lo que en principio es conveniente tener vacancias en estos sitios, siguiendo lo observado experimentalmente. También se observa que los valores de energía se encuentran en el orden de los hallados previamente (**Tabla 5**), pero con la superficie de este sistema actuando como un sitio aún menos favorable que la segunda capa en nuestros sistemas anteriores.

Los valores de energía de formación de vacancias obtenidos para los sistemas recubiertos con AlO_2^- resultaron excesivamente altos como para considerarlos representativos de un sistema real (del orden de los cientos de eV), por lo que no fueron considerados, aún así se presenta en la sección siguiente los diagramas de bandas para las estructuras con defectos, ya que, si bien es importante, la relajación no es tan crucial para estos resultados como lo es para la obtención de energías de formación. El problema que se encuentra reside en que la energía del sistema sin vacancias relajado es mucho menor a la de nuestros sistemas con defectos, por lo que una comparación entre estos dos tipos de configuraciones no la consideramos válida (no se pudo llegar a estudiar el porqué de esta gran diferencia). Vale notar que energías de este orden también se pueden observar cuando se comparó las diferentes

configuraciones para los átomos de Al y O en la superficie para esta clase de sistemas, en específico para los denominados ‘ AlO_2^- - O’, por lo que se puede pensar que el error en ambos casos tienen un origen común.

3.3.2. Diagrama de Bandas

Se presentan primero las bandas obtenidas para los *slabs* con Al en la superficie, tanto para el sistema sin vacancias en el STO, como aquel donde un oxígeno de la última capa de TiO_2 migró a la superficie de Al. Comparando los resultados con las bandas obtenidas en la sección anterior con *slabs* terminados en TiO_2 (**Figura 3.3**) se pueden observar varias diferencias a primera vista (**Figura 3.17**):

- El nivel de Fermi se encuentra a valores de energía mayores, debido a que cada Al provee tres electrones al sistema, resultando en un dopaje efectivo alto.
- Una gran pérdida de degeneración en las bandas en gamma, posiblemente debido a que los átomos de Al^{3+} también generan un campo eléctrico que rompe con la degeneración en la superficie, pero ahora con una intensidad mayor debido a la cantidad de átomos de este tipo y su mayor carga.
- La aparición de una nueva banda en el gap la cual ya no se corresponde a orbitales p de oxígeno, sino que en principio parecen tener la misma forma que las bandas originadas en los orbitales d_{xy} de los Ti.
- No se ve una gran variación entre los dos diagramas de bandas en la **Figura 3.17**, las mayores diferencias provienen de efectos que pueden ser asociados a dificultades durante el *unfolding* más que a efectos reales. El mayor cambio se encuentra en la aparición de una banda plana en la dirección Γ -X en el sistema con una vacancia en el STO.
- La aparición de nuevas bandas sobre el nivel de Fermi, la primera de las cuales se puede observar en los caminos M- Γ .

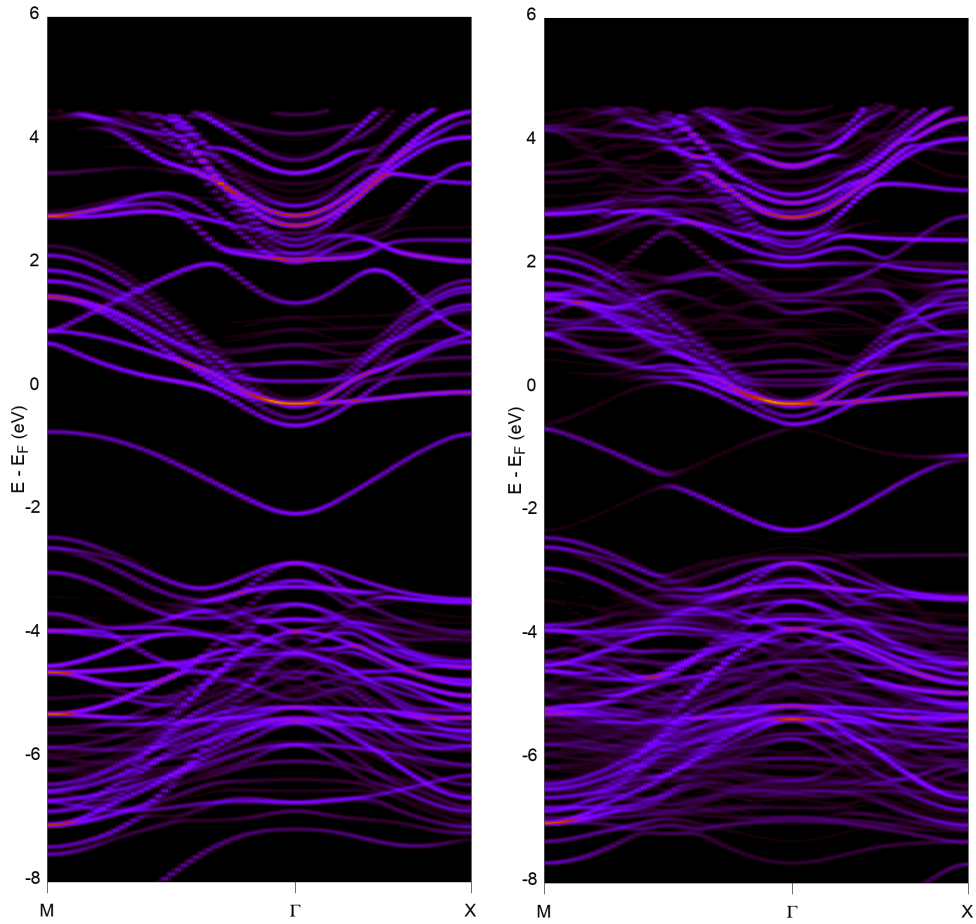


Figura 3.17: Diagramas de bandas para los sistemas con una capa de Al en la superficie. A la izquierda el diagrama correspondiente al sistema sin vacancias en STO y a la derecha aquel donde se tiene una vacancia en STO.

También, como en la sección anterior, se hizo un análisis para hallar el origen de las bandas, pero esto fue realizado únicamente para la nueva banda en el *gap* y para la primera banda de conducción, en ambos casos el análisis fue hecho en el punto gamma y para el sistema sin vacancias en STO (para el otro sistema no se muestran los resultados, pero estos coinciden). Se encontró que esta primera banda, a diferencia de como se pensó inicialmente dada su forma, tiene origen en orbitales p_z de Al y O en la superficie, como se puede ver en la **Figura 3.18**. Como se puede observar, estos orbitales se encuentran fuertemente distorsionados respecto a su forma convencional, presentando en nuestro caso un lóbulo de mayor tamaño del lado de la superficie, frente aquel que se encuentra en la dirección del *slab*. Por último, se encontró que la primera banda de conducción en este sistema está constituida por orbitales d_{xy} de los Ti de la capa más externa, pero a su vez tiene aportes de orbitales s de los átomos de aluminio en la superficie. Se puede notar también que a diferencia de los sistemas mostrados previamente, los Ti responsables de esta banda son los de la capa más externa, es decir, el *band bending* que anteriormente hacía que los orbitales de Ti en la superficie no sean los que conforman esta banda se deja de ver en estos sistemas

(posiblemente porque esta capa dejó de estar en la superficie), o al menos actúa con menor intensidad.

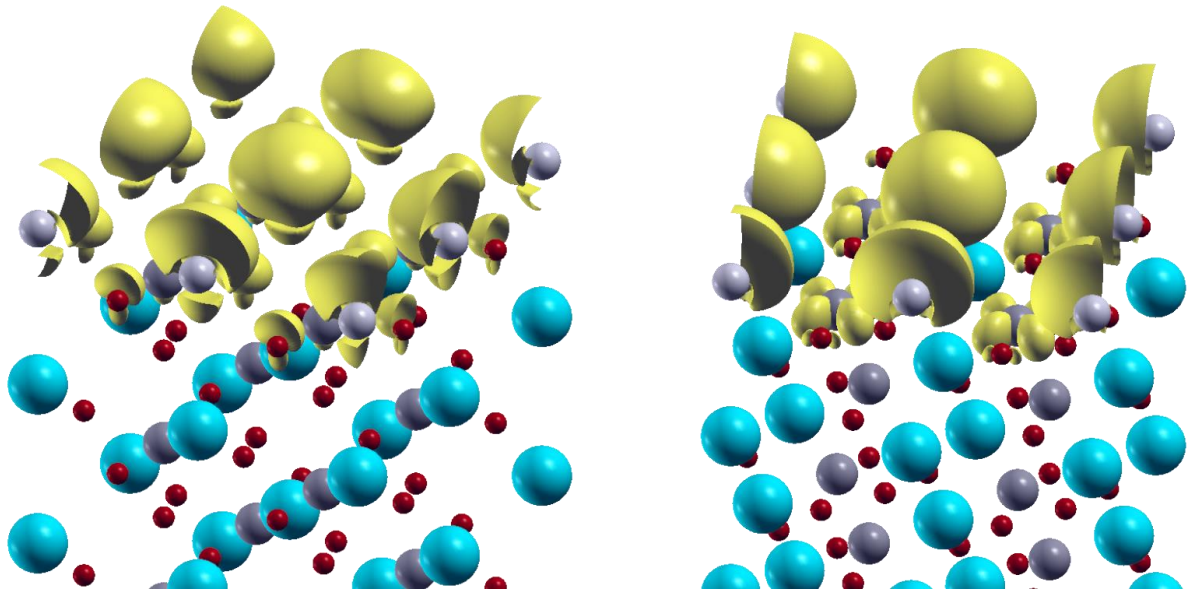


Figura 3.18: Densidad de carga correspondiente a la banda del gap (izquierda) y a la primera banda de conducción (derecha) para el *slab* terminado en Al.

Se muestra también un aumento de la zona por debajo del nivel de Fermi en la **Figura 3.19**, vale mencionar que en este caso el rango de energía graficado fue entre E_F y 0,65 eV por debajo de esta energía ya que las bandas son más profundas que en los sistemas anteriores. Si bien no existen muchas diferencias entre estos dos casos, se ve que el primero (sin vacancias en STO) tiene la banda de conducción a una energía levemente menor que el segundo caso. Se puede ver, además, que la forma de esta primera banda difiere en estos dos casos levemente.

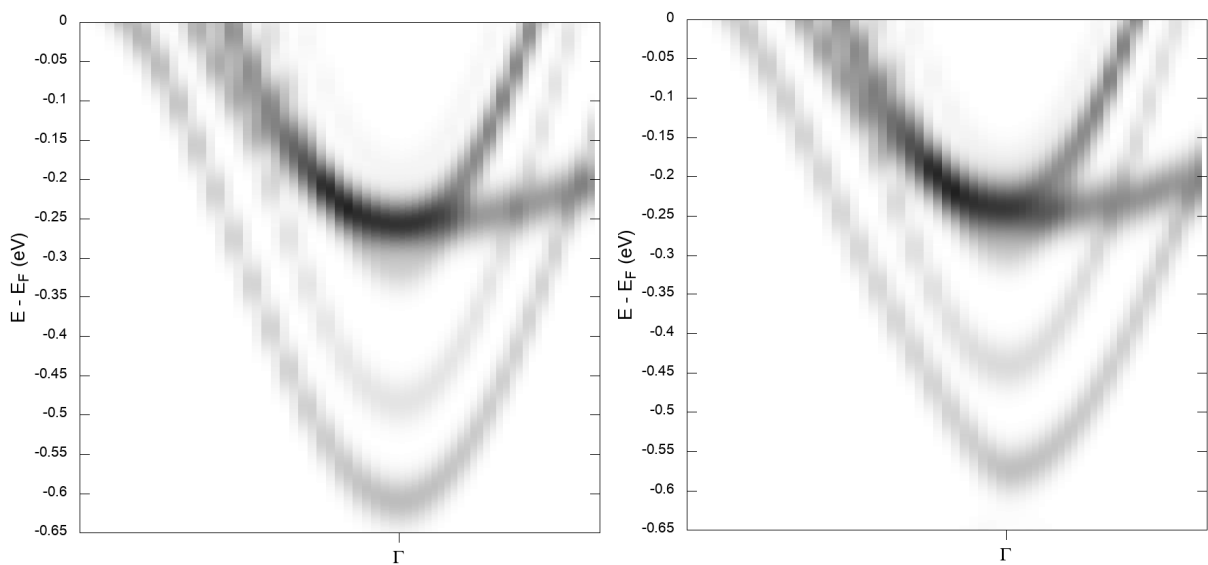


Figura 3.19: Diagramas de bandas donde se muestra la zona por debajo del nivel de Fermi para los dos sistemas en la Figura 3.17.

Podemos ver que las bandas obtenidas son similares a las encontradas experimentalmente (mostradas en la **Figura 1.21**, de [21]). La mayor diferencia frente a los resultados obtenidos para los *slabs* simétricos de STO (ya que los *slabs* trabajados en esta sección son también simétricos, **Figura 3.13**) es la aparición de dos bandas livianas en Γ por debajo de las bandas de *bulk*, frente al caso anterior donde se veía solo una. Una diferencia que se ve con los resultados experimentales es que en estos no se puede observar la banda pesada proveniente de los niveles del *bulk*, en el trabajo la falta de este tipo de bandas se atribuye a ‘efectos de elementos de matriz’, los cuales son una consecuencia de los experimentos de ARPES.

En la publicación también se habla de un espesor crítico para la capa de Al, a partir del cual se satura la cantidad de portadores y aumentar el espesor de la capa no lleva a modificaciones en la conductividad del sistema, el valor de saturación encontrado es de 2 Å. En nuestro caso, luego de la relajación, la distancia entre los átomos de Al y Ti encontrada fue de 1,71 Å, por lo que se puede considerar que una monocapa de Al es suficiente para obtener la mejor condición de conducción. Para los sistemas con AlO_2^- se encontró que el espesor final de esta capa rondaba los 2,7 Å, por lo que se puede ver que al introducir oxígenos en esta capa el espesor aumenta (no se comenta sobre cómo será la variación para casos intermedios, ya que solo se tiene información para las situaciones extremas).

Si bien en este sistema la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de STO no es necesaria para la obtención del 2DEG, ya que los mismos ingredientes que se piensa que son necesarios para su aparición son aportados por el recubrimiento (es decir, el campo eléctrico producto de cargas positivas, en este caso por los Al^{3+} , y un dopaje de electrones, también producto de estos átomos), en un sistema real se espera que la composición de esta capa una vez retirada del vacío sea de la forma AlO_x como fue mencionado previamente, por lo cual se piensa que las vacancias serán nuevamente esenciales para este gas de electrones (ya que se espera que esta capa sea neutra y que los electrones provistos por los Al pasen a los nuevos átomos de oxígeno). Es por esto que se estudió el diagrama de bandas para el sistema recubierto por AlO_2^- , ya que si bien no presenta una condición neutra, este muestra una situación aún menos favorable para la formación de este 2DEG producto del Al, por lo que si se encuentra este sistema, lo más probable es que el origen se encuentre en las vacancias de oxígeno. A continuación se presentan entonces los diagramas de bandas para los *slabs* terminados en AlO_2^- .

Los diagramas obtenidos para estos sistemas (**Figura 3.20**, izquierda) son de menor resolución que los casos anteriores debido que no se pudieron completar los de mayor en una sesión de cálculo. Como se puede ver, estos diagramas son más parecidos a aquellos que de los sistemas sin Al (**Figura 3.3**), pero con nuevas bandas sobre las de oxígeno del STO. Se observa como el nivel de Fermi se encuentra ahora en esta región, no en las bandas *d* del Ti, lo cual tiene sentido ya que la capa agregada no está donando electrones, sino que los está capturando para llegar a la valencia -2 de los O de la zona (por eso la bandas donde se encuentra E_F son de este tipo). Aumentando en la zona donde se encuentran las primeras bandas de conducción podemos ver que existe una leve pérdida de degeneración, con una banda a menor energía que las de *bulk*, los orbitales responsables de esta se muestran en la misma imagen, a la derecha. El hecho de que los orbitales se encuentren en capas internas puede ser debido a que esta es una banda de *bulk*, o que la capa de AlO_2^- al tener carga negativa repele a los electrones de conducción, haciendo que estos orbitales se encuentren más lejos de la superficie que en el resto de los casos. En esta última imagen se puede notar que los oxígenos, que originalmente se encontraban en la superficie, se desplazaron hacia la vacancia en la primera capa (posiblemente debido a que el átomo de O_2^- se aleja de la capa de AlO_2^- y se desplaza hacia la vacancia, cargada positivamente).

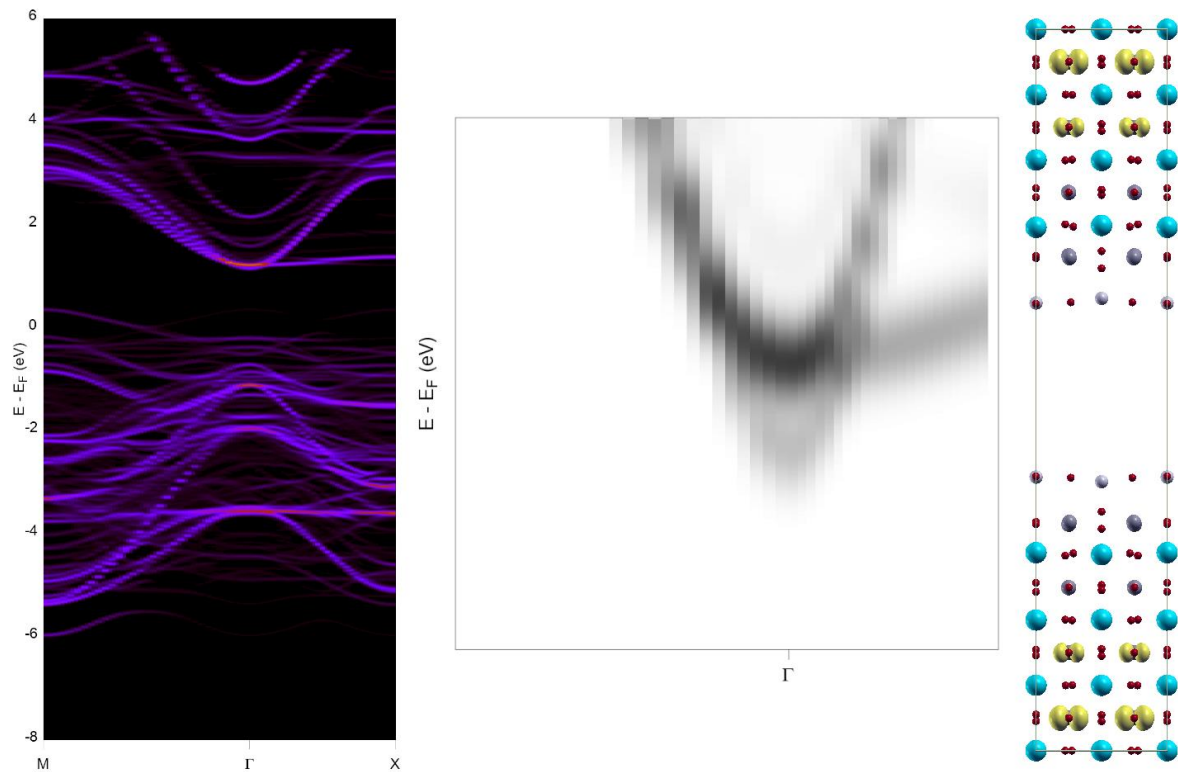


Figura 3.20: Diagrama de bandas y densidad de carga correspondiente a la primera banda de conducción para el sistema cubierto con AlO_2^- y una vacancia en la capa de TiO_2 .

Por último se presenta los mismos resultados, pero para el sistema con la vacancia en la capa de AlO_2^- (**Figura 3.21**). Se puede observar que los diagramas de bandas no presentan diferencias importantes, en ambos casos existe una pérdida de degeneración para las bandas de conducción. El mayor cambio se ve en la densidad de carga asociada a esta primera banda, se puede notar que en este caso los Ti responsables de esta se encuentran más cercanos a la superficie, es decir, al alejar al defecto del *bulk* se puede observar que este se encuentra acompañado un movimiento en la posición de los orbitales también hacia la superficie, por lo que existe una relación directa entre la posición de la vacancia y la de los orbitales que contribuyen a la primera banda (lo que apoya la idea de que el campo eléctrico producto de la vacancia es el causante es esta conducción, y no el tipo de terminación que se tenga en el sistema). En ambos casos la separación entre esta banda y las del *bulk* es de 0,06 eV, por lo que resulta menor que la encontrada para sistemas sin AlO_2^- (**Tabla 7**, posiblemente esté asociado a la carga de la capa superficial). Para finalizar, si bien no se llegó a obtener diagramas de bandas para el sistema de AlO_2^- sin defectos, se tiene acceso a las energías permitidas para los diferentes puntos k del mallado, y en estos no se llega a observar la pérdida de degeneración que se ve en los sistemas con vacancias, por lo que se mantiene la idea de que esto tiene origen únicamente en la formación de una vacancia.

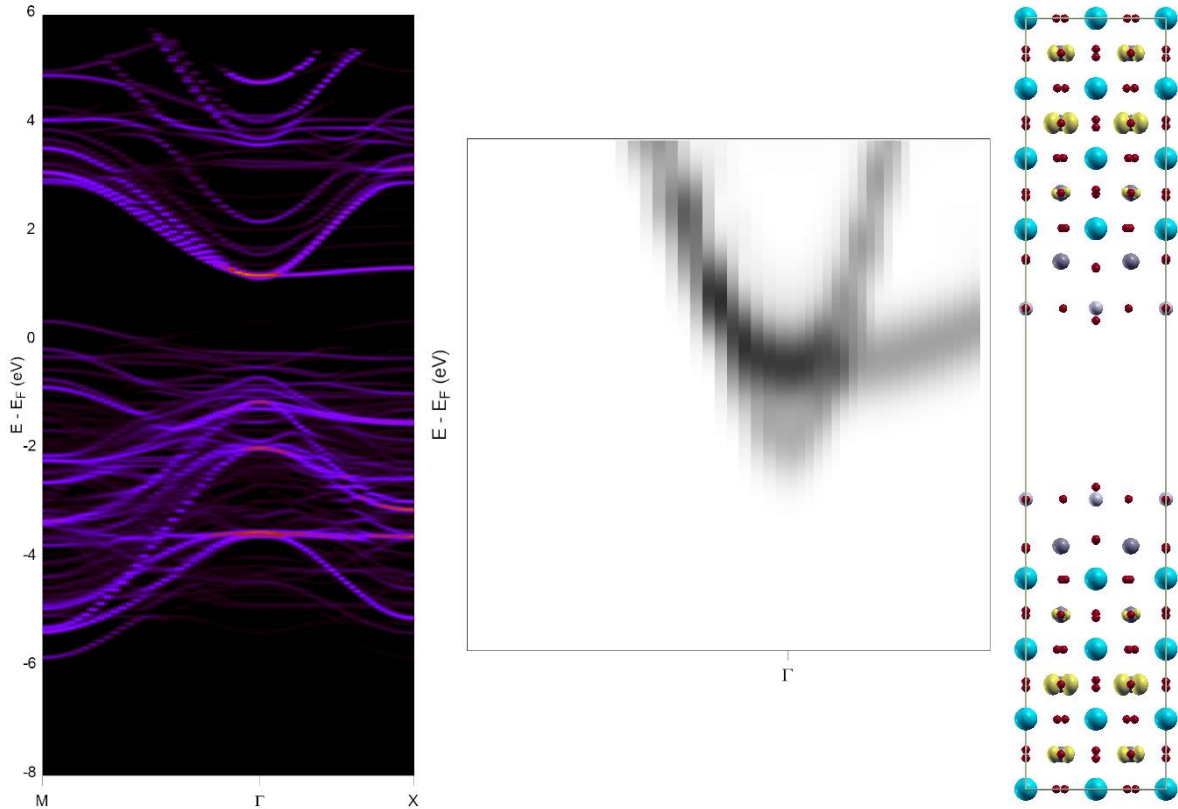


Figura 3.21: Diagrama de bandas y densidad de carga correspondiente a la primera banda de conducción para el sistema cubierto con AlO_2^- y con una vacancia en esta última capa.

3.3.3. NEB

En este caso el NEB fue realizado únicamente para la migración de la vacancia entre la capa de Al y TiO₂, ya que se, si bien se considera que estudiar cómo se modifica la migración dentro del STO al introducir una capa en la superficie (tal como para confirmar si la alta energía de la segunda capa se debe a la disminución de energía de los orbitales d_{z^2} ya que ahora existe una capa adicional sobre los Ti de la superficie y esta situación se va a ver modificada), el objetivo principal es estudiar la estabilidad de las vacancias de oxígeno en el sistema recubierto.

Lo primero que se hizo fue comparar los resultados para obtenidos para un *slab* simétrico y uno asimétrico, donde los valores para el primer caso fueron divididos a la mitad ya que se corresponden a la migración de dos vacancias (frente al segundo caso donde hay una vacancia migrando únicamente). Se puede observar que la diferencia entre los dos casos es mínima, por lo que se espera que esta tendencia se mantenga (al menos parcialmente) para los otros sistemas donde se realizó NEB (esto fue realizado únicamente para este sistema ya que fue el más simple y el único donde se pudo hacer esto en tiempo).

En el capítulo anterior fue mencionado que no se utilizó *Climbing Image* para estos sistemas, la justificación para esto reside en que la imagen de mayor energía es una de los extremos (como se puede ver en la **Figura 3.22**), por lo que no es necesario este método ya que de por si estas configuraciones no sienten el efecto de los resortes. En este caso la primera imagen corresponde, en principio, al sistema con una vacancia en el STO y un oxígeno en la superficie, mientras que la última es aquella donde no existen vacancias en el STO y la superficie de Al no cuenta con oxígenos.

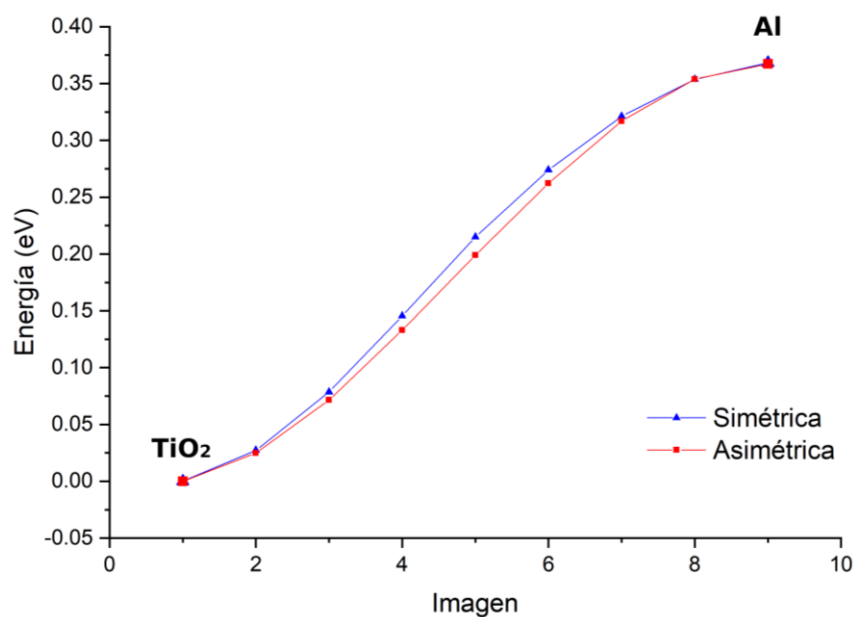


Figura 3.22: Resultados de NEB para el STO cubierto con una capa de Al.

Es importante aclarar que los estados finales relajados para las imágenes 1 y 9 no se corresponden a sistemas con oxígenos ocupando los sitios perfectos de la red como fue indicado recién, sino que estos se ven desplazados en z respecto a la posición de los otros átomos, a continuación se muestran los dos estados finales. Como se puede ver en la **Figura 3.23**, el desplazamiento no ocurre para un único átomo (como es esperable dada que esa fue la configuración inicial para la relajación), sino para dos, y este es tal que lleva a una rotación de octaedros de oxígeno en las proximidades de la superficie (esta vez no es de alcance global este cambio).

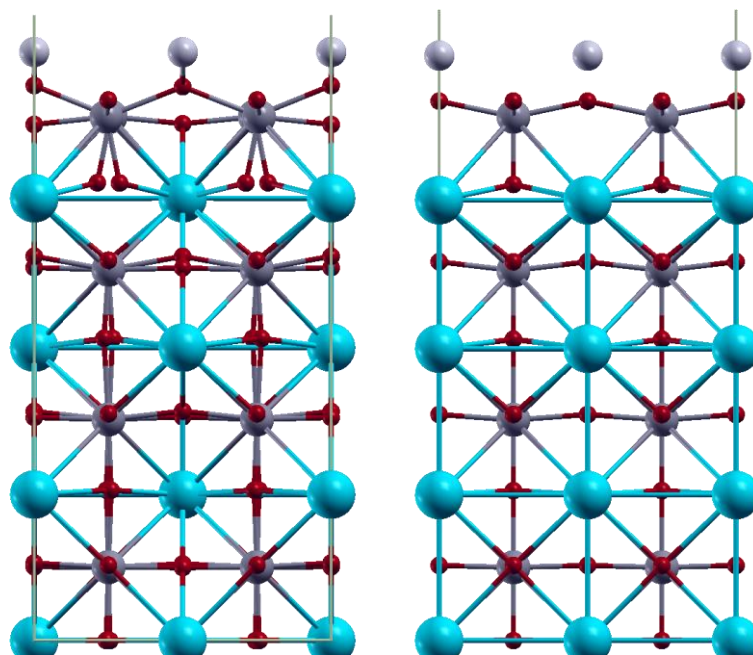


Figura 3.23: Estados inicial y final de NEB.

Esta similaridad en estructuras puede llegar a explicar por qué a diferencia principal entre los diagramas de bandas para estos dos estados es una modificación en la curvatura de la primera banda de conducción (ya que existe una modificación en el entorno de los átomos) en vez de modificaciones en el orden de bandas o pérdida de degeneración en algunas de estas (que se esperaría si las diferencias fuesen mayores). Aún así se puede observar en los resultados una tendencia para los átomos de oxígeno, estos se ven atraídos por la superficie de Al, posiblemente debido a la gran carga positiva en esta zona por los Al^{3+} (sumado a que los oxígenos se encuentran con una carga 2-), por esto se encuentra una barrera energética para la segunda configuración de 0,37 eV, mientras que ir al estado con los oxígenos cercanos a la superficie no requiere ningún aporte energético. Es decir, si las vacancias se encuentran en la capa de TiO_2 estas requieren un aporte energético ser reemplazadas con un átomo de oxígeno ya que implicaría una migración de estos hacia el *bulk*, alejándose de la superficie de Al^{3+} .

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos durante el trabajo se pudieron concluir varias cosas:

- Aún sin la utilización de DFT+U los diagramas de bandas obtenidos son comparables con los encontrados experimentalmente mediante ARPES, tanto para nuestro *slab* de STO como aquellos terminados en Al.
- La introducción de vacancias a la superficie de STO rompe con la degeneración en las bandas de conducción, no se puede confirmar que esto ocurra para las vacancias en capas subsuperficiales debido a que en los sistemas simétricos no se llegó a ver esto.
- La primera banda de conducción no-degenerada con las del *bulk* no se corresponde a orbitales d_{xy} de los Ti en la superficie (donde se encuentra el defecto) debido a la existencia de un *band bending* en esta zona que aumenta la energía de estas bandas, sino que tiene origen en Ti de capas subsuperficiales. Esto se contrapone a los modelos fenomenológicos previos, donde solo se consideraba un campo eléctrico proveniente de la vacancia, sin considerar este efecto de la superficie.
- Esto último puede que sea la causa de que se observan valores altos de movilidad electrónica aún cuando este estado de conducción aparezca a causa de defectos (que en general van en detrimento de la movilidad). También este hecho hace que el sistema puede llegar a ser menos susceptible a modificaciones superficiales, tales como una reconstrucción atómica.
- De los resultados de NEB se observa que el sistema se puede dividir en (al menos) dos zonas, y que la gran barrera energética necesaria para pasar de una a la otra puede estar favoreciendo la formación y estabilidad de este gas de electrones, ya que permite confinar a las vacancias en la superficie (salvo que se aumente la temperatura lo suficiente como para permitir la migración).
- Se encuentra una rotación de octaedros cuando las vacancias se encuentran en capas de TiO_2 , que no se observa en las de SrO , y esta puede ser la responsable de la menor energía de formación de vacancias encontrada en estos primeros sitios. Debido a que posiblemente este tenga origen en limitaciones del tamaño de nuestro *slab*, no se le prestó demasiada atención.
- Se observó que en los sistemas terminados en Al existe una mayor estabilidad para las vacancias en las capas de TiO_2 que en la propia superficie, lo que indicaría que estas requieren un aporte de energía adicional para ser reemplazadas por oxígeno. En estos casos la conducción proviene de la capa más externa de TiO_2 , aún así, al tener el recubrimiento

de Al se tiene protección de defectos y modificaciones en la superficie, pero al tener conducción en la misma capa donde se encuentra el defecto puede que la movilidad sea menor que para los sistemas anteriores.

- Se vio que en estos últimos sistemas se puede observar esta banda no degenerada con las del *bulk* tanto para la vacancia en la superficie como en la capa de Al, posiblemente debido a que los átomos que componen a esta última pueden jugar el mismo rol que los defectos. Aún así esta configuración no es estable en una atmósfera con oxígeno ya que se formará una capa AlO_x donde nuevamente serán importantes las vacancias. Esto último no se pudo estudiar pero pudimos ver que en el *slab* de AlO_2^- al tener una vacancia tanto en la superficie de TiO_2 como en la de AlO_2^- lleva a una leve pérdida de degeneración en las bandas de conducción de Ti, aunque los orbitales responsables de esta se encuentran mucho más alejados de la superficie que en los otros sistemas. Por lo tanto esto dejó ver el rol de las vacancias en estos sistemas a la hora de permitir la formación de un estado conductor.

Para finalizar, se remarca que los cálculos, al mostrar resultados similares a los experimentales, permitieron entender tanto detalles microscópicos de los resultados obtenidos mediante ARPES, como poner en duda algunos aspectos de modelos actualmente aceptados para estos sistemas.

5. Bibliografia

- [1] Transistor Count and Moore's Law – 2011. Wgsimon. Wikimedia Commons.
https://en.wikipedia.org/wiki/File:Transistor_Count_and_Moore%27s_Law_-_2011.svg
- [2] Moore, G.E. (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), 4.
- [3] Ohtomo, A., & Hwang, H. Y. (2004). A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427(6973), 423–426.
<https://doi.org/10.1038/nature02308>
- [4] Thiel, S., Hammerl, G., Schmehl, A., Schneider, C. W., & Mannhart, J. (2006). Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures. *Science*, 313(5795), 1942–1945. <https://doi.org/10.1126/science.1131091>
- [5] Cen, C., Thiel, S., Mannhart, J., & Levy, J. (2009). Oxide Nanoelectronics on Demand. *Science*, 323(5917), 1026–1030. <https://doi.org/10.1126/science.1168294>
- [6] Mannhart, J., & Schlom, D. G. (2010). Oxide Interfaces—An Opportunity for Electronics. *Science*, 327(5973), 1607–1611. <https://doi.org/10.1126/science.1181862>
- [7] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*.
- [8] *Delocalized Bonding and Molecular Orbitals*. Retrieved May 17, 2022, from <https://users.highland.edu/~jsullivan/principles-of-general-chemistry-v1.0/s13-03-delocalized-bonding-and-molecu.html>
- [9] Solid State Electronic Band Structure. Chetvorno. Wikimedia Commons.
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solid_state_electronic_band_structure.svg
- [10] Khomskii, D. I. (2014). *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781139096782>
- [11] Uchida, S. U. S. (1993). Recent Progress in High-T_c Superconductor Research: Unique and Novel Metallic State in Doped CuO₂ Plane. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9R), 3784. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3784>
- [12] Ramirez, A. P. (1997). Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39), 8171–8199. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/005>
- [13] Sawa, A. (2008). Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, 11(6), 28–36. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6)
- [14] Ngai, J. H., Walker, F. J., & Ahn, C. H. (2014). Correlated Oxide Physics and Electronics. *Annual Review of Materials Research*, 44(1), 1–17.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113248>

- [15] *bands_Cu.png*. Germain Salvato Vallverdu. Retrieved June 2, 2022, from https://gvallver.perso.univ-pau.fr/wp/wp-content/uploads/bands_Cu.png
- [16] Tokura, Y. (2003). Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides. *Physics Today*, 56(7), 50–55. <https://doi.org/10.1063/1.1603080>
- [17] Liang, H., Cheng, L., Zhai, X., Pan, N., Guo, H., Zhao, J., Zhang, H., Li, L., Zhang, X., Wang, X., Zeng, C., Zhang, Z., & Hou, J. G. (2013). Giant photovoltaic effects driven by residual polar field within unit-cell-scale LaAlO₃ films on SrTiO₃. *Scientific Reports*, 3(1), 1975. <https://doi.org/10.1038/srep01975>
- [18] Bristowe, N. C., Ghosez, P., Littlewood, P. B., & Artacho, E. (2014). The origin of two-dimensional electron gases at oxide interfaces: Insights from theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(14), 143201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/14/143201>
- [19] Santander-Syro, A. F., Copie, O., Kondo, T., Fortuna, F., Pailhès, S., Weht, R., Qiu, X. G., Bertran, F., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Herranz, G., Bibes, M., Reyren, N., Apertet, Y., Lecoœur, P., Barthélémy, A., & Rozenberg, M. J. (2011). Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃. *Nature*, 469(7329), 189–193. <https://doi.org/10.1038/nature09720>
- [20] Walker, S. M., Bruno, F. Y., Wang, Z., de la Torre, A., Riccò, S., Tamai, A., Kim, T. K., Hoesch, M., Shi, M., Bahramy, M. S., King, P. D. C., & Baumberger, F. (2015). Carrier-Density Control of the SrTiO₃ (001) Surface 2D Electron Gas studied by ARPES. *Advanced Materials*, 27(26), 3894–3899. <https://doi.org/10.1002/adma.201501556>
- [21] McKeown Walker, S., Boselli, M., Martínez, E. A., Gariglio, S., Bruno, F. Y., & Baumberger, F. (2022). A Laser-ARPES View of the 2D Electron Systems at LaAlO₃/SrTiO₃ and Al/SrTiO₃ Interfaces. *Advanced Electronic Materials*, 2101376. <https://doi.org/10.1002/aelm.202101376>
- [22] Damascelli, A., Hussain, Z., & Shen, Z.-X. (2003). Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 75(2), 473–541. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473>
- [23] Takizawa, M., Maekawa, K., Wadati, H., Yoshida, T., Fujimori, A., Kumigashira, H., & Oshima, M. (2009). Angle-resolved photoemission study of Nb-doped SrTiO₃. *Physical Review B*, 79(11), 113103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.113103>
- [24] Kohanoff, J. (2006). *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*.

- [25] Tidholm, J. (2020). *Lattice dynamics: From fundamental research to practical applications*. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-170800>
- [26] Sketch Pseudopotentials. Wolfram Quester. Wikimedia Commons.
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sketch_Pseudopotentials.png
- [27] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Corso, A. D., Gironcoli, S. de, Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- [28] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., Gironcoli, S. de, Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [29] Nudged Elastic Band (NEB). Retrieved June 2, 2022, from
<https://www.scm.com/doc/AMS/Tasks/NEB.html>
- [30] *bonfus / unfold-x—Bitbucket*. Retrieved May 24, 2022, from
<https://bitbucket.org/bonfus/unfold-x/src/master/>
- [31] *The Periodic Table with tested pseudopotentials*. Retrieved May 20, 2022, from
<http://pseudodojo.org>
- [32] Dal Corso, A. (2014). Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*, 95, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>
- [33] Zhang, L., Bredeson, I., Birenbaum, A. Y., Kent, P. R. C., Cooper, V. R., Ganesh, P., & Xu, H. (2018). Oxygen vacancy formation energies in PbTiO₃/SrTiO₃ superlattice. *Physical Review Materials*, 2(6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.064409>